

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Інженерно-фізичний факультет
Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ В. І. Мазур
«__» _____ 2019 р.

Магістерська
Дисертація на здобуття ступеня магістра
Зі спеціальності 132 Матеріалознавство
на тему: «Структура та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних
сплавів на основі карбідів бору»

Виконала:
студентка VI курсу, групи ФК-71мн
Абдуллаєва Ельміра Рамізівна
Керівник:
доцент, к.т.н.,
Богомол Ю. І.
Консультант з охорони праці:
доцент, к.т.н.,
Зацарний В. В.
Рецензент:
доцент, к.т.н.,
Іващенко Є. В.

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.
Студентка _____

Київ – 2019 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інженерно-фізичний факультет

Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 132 «Матеріалознавство» («Матеріалознавство порошкових композитів та покриттів»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ В. І. Мазур

« ____ » _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Абдуллаєвій Ельмірі Рамізівні

1. Тема дисертації: «Структура та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі карбіду бору»,
науковий керівник дисертації: Богомол Юрій Іванович, к.т.н., доцент,
затверджені наказом по університету від «19» березня 2019 р. № 929-с

2. Термін подання студентом дисертації 21 травня 2019 р.

3. Об'єкт дослідження: Спрямовано закристалізовані евтектичні сплави на основі карбіду бору.

4. Предмет дослідження: Процеси формування структури та властивостей евтектичних сплавів B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC , їх фазовий склад та механічні властивості.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

а) основна частина:

- провести аналіз сучасного стану теорії і технології отримання сплавів по подвійних і потрійних евтектичних системах на основі безкисневих тугоплавких сполук (B_4C , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , TaB_2 , SiC , NbB_2 , $TiSi_2$ тощо);
- отримати композити систем $32B_4C-30NbB_2-38SiC$ і $27B_4C-26TaB_2-47SiC$ та дослідити їх структуру, фазовий склад та механічні властивості;
- провести аналіз отриманих результатів та зробити узагальнюючі висновки.

б) охорона праці та навколишнього середовища:

- провести аналіз площі та об'єму лабораторії;
- провести аналіз мікроклімату, а також шкідливих та небезпечних факторів в ній;
- провести аналіз освітленості виробничого приміщення;
- проаналізувати рівень шуму та запиленості в приміщенні;
- проаналізувати умови електробезпеки та пожежної безпеки.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу:

- технологічна схема одержання спрямовано закристалізованих сплавів B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC ;
- макро- та мікроструктури спрямовано закристалізованих сплавів B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC ;
- залежність розміру включень у композитах від швидкості кристалізації;
- дифрактограми сплавів систем B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC ;
- мікромеханічні характеристики композитів;
- міцність на згин спрямовано закристалізованих композитів
- діаграми навантажень композитів;
- структури зламів композитів.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

Абдуллаєва Е. Р. Структура та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі карбіду бору / Е. Р. Абдуллаєва, Ю. І. Богомол // X Міжнародна науково-технічна конференція : Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2018 : матеріали науково-технічної конференції, 24-25 квітня 2018 р. – К. : КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 2018. – 209 с.

Абдуллаєва Е. Р. Структура спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі карбіду бору / Абдуллаєва Е. Р., Богомол Ю. І. // Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів : XII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених: Збірка тез доповідей, 18-19 квітня 2019 р. – К. : КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 2019. – 243 с.

Пат. 131101 Україна, МПК C04B 35/488, C04B 35/565, C04B 35/56, C04B 35/577. Високотемпературний композиційний сплав на основі карбіду бору / Богомол Ю. І., Абдуллаєва Е. Р., Солодкий Є. В., Упатов М. І. ; заявник і патентовласник Національний Технічний Університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, м. Київ-56, 03056 (UA). – № u201806248 ; заявл. 04.06.2018 ; опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Зацарний В. В., к.т.н., доц..		

9. Дата видачі завдання 20.09.2017 р.**Календарний план**

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Отримання завдання	20.09.17	
2	Опрацювання тематичної літератури	31.12.18	
3	Виготовлення шліфів зразків	26.04.18	
4	Проведення металографічного аналізу	28.05.18	
5	Проведення рентгено-фазового аналізу	10.09.19	
6	Дослідження механічних властивостей	12.12.19	
7	Дослідження структури зразків після випробувань на згин	15.02.19	
8	Опрацювання отриманих результатів	08.05.19	
9	Оформлення пояснювальної записки	15.05.19	
10	Захист магістерської дисертації	21.05.19	

Студент

Е. Р. Абдуллаєва

Науковий керівник дисертації

Ю. І. Богомол

РЕФЕРАТ

Робота вміщує: стор. – 136, рис. – 62, табл. – 15, літ. – 105.

У даній роботі викладено огляд сучасного стану теорії і технології отримання спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі карбіду бору.

Об'єктом дослідження в дисертації є спрямовано закристалізовані сплави на основі карбіду бору, а саме B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC .

Метою роботи є дослідження структури та механічних властивостей евтектичних сплавів на основі безкисневих тугоплавких сполук при спрямованій кристалізації, методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок.

Методи дослідження:

- металографічний аналіз (оптична мікроскопія);
- растрова електронна мікроскопія;
- рентгенівський фазовий аналіз;
- дослідження механічних властивостей;
- дослідження структури зразків після випробувань на згин.

Методом безтигельної зонної плавки було одержано спрямовано закристалізовані композити систем $32B_4C-30NbB_2-38SiC$ та $27B_4C-26TaB_2-47SiC$. Дослідження мікроструктури плавлених композитів даних систем показало наявність крупнозернистої двофазної евтектики NbB_2-SiC (TaB_2-SiC), дрібнозернистої трифазної евтектики B_4C-NbB_2-SiC (B_4C-TaB_2-SiC) та великих дендритів SiC . Мікроструктури композитів представляють собою матрицю з карбіду бору темно-сірого кольору з включеннями карбіду кремнію сірого кольору і світлих фаз дибориду ніобію та дибориду танталу різної дисперсності.

Дослідження мікромеханічних властивостей показало, що твердість за Віккерсом та тріщиностійкість для композитів B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC зростає при збільшенні швидкості кристалізації, як в поздовжньому, так і в

поперечному до вирощування напрямках, і складає, відповідно, 30-34 ГПа та $5,5-7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для сплаву $\text{V}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$ та 31-35 ГПа та $5-7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для сплаву $\text{V}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$ при навантаженні на індентор 9,81 Н.

Ключові слова: СПРЯМОВАНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНІ СПЛАВИ, ДИБОРИД НІОБІЮ, ДИБОРИД ТАНТАЛУ, КАРБІД КРЕМНІЮ, КАРБІД БОРУ, БЕЗТИГЕЛЬНА ЗОННА ПЛАВКА.

ABSTRACT

The work contains: 136 p., 62 fig., 15 tabl., 105 refer.

In this paper, an overview of the current state of the theory and technology of obtaining directionally crystallized eutectic alloys based on boron carbide is presented.

The object of research in the dissertation is directionally crystallized alloys based on boron carbide, namely B_4C-NbB_2-SiC and B_4C-TaB_2-SiC .

The aim of the work is to study the structure and mechanical properties of eutectic alloys based on oxygen-free refractory compounds by the crucible method of unsintered powder pressings.

Methods:

- metallographic analysis (optical microscopy);
- scanning electron microscopy (SEM);
- X-ray phase analysis;
- study of mechanical properties;
- study the structure of samples after bending tests.

The directionally solidified composites of the systems $32B_4C-30NbB_2-38SiC$ and $27B_4C-26TaB_2-47SiC$ were obtained by crucibleless zone melting method. The study of the microstructure of the melting composites of these systems showed the presence of a coarse-grained two-phase eutectic NbB_2-SiC (TaB_2-SiC), a fine-grained three-phase eutectic B_4C-NbB_2-SiC (B_4C-TaB_2-SiC) and large SiC dendrites. The microstructure of the composites is a matrix of dark-gray boron carbide with the gray inclusion of silicon carbide and light phases of niobium diboride and tantalum diboride of varying dispersion.

The study of micromechanical properties showed that the Vickers hardness and crack resistance for B_4C-NbB_2-SiC and B_4C-TaB_2-SiC composites increases with increasing the crystallization rate, both in the longitudinal and transverse directions, and is, respectively, 30-34 GPa and $5,5-7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ for the B_4C-NbB_2-SiC alloy and

31-35 GPa and $5-7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ for the $\text{B}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$ alloy with a 9.81 N indenter load.

Key words: DIRECTIONALLY SOLIDIFIED ALLOYS, NIOBIUM DIBORIDE, TANTALUM DIBORIDE, SILICON CARBIDE, BORON CARBIDE, CRUCIBLELESS ZONE MELTING.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	12
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	13
1.1 Перспективи застосування керамічних матеріалів.....	13
1.2 Методи кристалізації спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів.....	15
1.3 Евтектичний склад та мікроструктура боридних і карбідних евтектик	19
1.4 Текстура та кристалографічна орієнтація евтектичних сплавів	25
1.5 Термічні залишкові напруження	28
1.6 Фізичні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних матеріалів	30
1.6.1 Твердість та зносостійкість.....	30
1.6.2 Міцність на згин та поведінка при руйнуванні	33
1.6.3 Електричні і термічні властивості	36
1.6.4 Стійкість до окислення	38
1.7 Загальні характеристики компонентів системи.....	41
1.7.1 Карбід бору.....	41
1.7.2 Диборид ніобію	43
1.7.3 Карбід кремнію.....	44
1.7.4 Диборид танталу.....	46
1.8 Сплавоутворення в системах B_4C-NbB_2 , B_4C-SiC , NbB_2-SiC ,.....	46
1.9 Висновки та постановка задач дослідження	50
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	54
2.1 Методика проведення експерименту	54
2.2 Вихідні матеріали.....	54
2.2.1 Визначення евтектичного складу сплаву.....	55
2.3 Одержання заготовок для вирощування кристалів	58

2.4 Одержання кристалів спрямовано закристалізованих сплавів	59
систем V_4C-NbB_2-SiC та V_4C-TaB_2-SiC способом безтигельної	59
зонної плавки	59
2.5 Металографічні дослідження спрямовано закристалізованих	61
сплавів систем V_4C-NbB_2-SiC та V_4C-TaB_2-SiC	61
2.6 Рентгенофазовий аналіз	62
2.7 Хімічний аналіз	65
2.8 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості спрямовано	66
закристалізованих сплавів систем V_4C-NbB_2-SiC та V_4C-TaB_2-SiC	66
2.9. Випробування на триточковий згин сплавів	67
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	69
3.1 Дослідження структури композитів	69
3.2 Дослідження фазового та хімічного складу	81
3.3 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості	85
3.4 Дослідження міцності на згин	88
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	93
4.1 Аналіз умов праці, небезпечних та шкідливих факторів	93
4.1.1 Параметри мікроклімату	95
4.1.2 Аналіз освітленості виробничого приміщення	96
4.1.3 Аналіз рівня шуму	101
4.1.4 Аналіз запиленості	102
4.1.5 Небезпека ураження електричним струмом	103
4.1.6 Небезпека виникнення пожежі	107
4.2 Заходи, що виключають прояв небезпечних і шкідливих виробничих факторів або обмежують їх в межах допустимих норм	108
4.3 Безпека в надзвичайних ситуаціях	109
5 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ	112
5.1 Актуальність	112
5.2 Мета і завдання стартап проекту	112
5.3 Опис ідеї проекту	113
5.3.1 Технологічний аудит ідеї проекту	113

5.4 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту	114
5.5 Розроблення ринкової стратегії проекту	119
5.6 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту	120
5.7 Формування системи збуту.....	121
5.8 Висновки до розділу.....	122
ВИСНОВОК	124
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	126

ВСТУП

Бориди і карбіди, як правило, мають високу твердість, відмінну зносостійкість та високі температури плавлення завдяки їх ковалентному зв'язку. Спрямовано закристалізовані евтектичні (СЗЕ) композити боридних та карбідних фаз досліджуються з 1970-х років в якості підходу для одержання щільної композитної мікроструктури з додатковим контролем над мікроструктурою. З того часу була розроблена велика кількість СЗЕ керамічних композитів, які розглядались як потенційні матеріали для структурного і функціонального застосування, завдяки їх унікальним термоелектромеханічним властивостям.

Відновлення інтересу за останні кілька десятиліть було зумовлено, зокрема, потребами таких композитів для надвисоких температур для аерокосмічної техніки та низькою щільністю композитів для виготовлення броні. Деякі спрямовано закристалізовані боридні і карбідні композити мають переваги у властивостях на відміну від монолітних матеріалів. Пошук і дослідження нових евтектичних систем дає новий поштовх для розвитку технологій машинобудування, авіа та космічної галузі.

Тому розроблення нових евтектичних композитів в системі B_4C-MeB_2-SiC та дослідження їх структури та властивостей є актуальною задачею.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Перспективи застосування керамічних матеріалів

В зв'язку з останніми розробками, які з'явилися в області високотемпературних енергетичних та аерокосмічних технологій, зростає інтерес до керамічних матеріалів з винятковими термомеханічними і термоелектричними властивостями. Наприклад, в надзвуковій області, поштовхом до розвитку ультрависокотемпературної кераміки на основі боридів та карбідів стала потреба у фазовій стабільності, механічній міцності та жорсткості, термостійкості у високотемпературному та хімічно агресивному середовищі [1-3]. Ковалентний зв'язок, притаманний цим матеріалам, зумовлює їх високу температуру плавлення та твердість, в порівнянні з іншими класами матеріалів. Наприклад, диборид цирконію (ZrB_2) використовується в аерокосмічній промисловості через його відносно низьку щільність ($6,09 \text{ г/см}^3$), високу механічну міцність (твердість: 22 ГПа, міцність на згин: 270-480 МПа) [4] і високу теплову стабільність (температура плавлення: 3040°C) [5]. Крім того, карбіди, такі як карбід вольфраму, мають досить високу міцність і зносостійкість, які є найважливішою умовою для застосування їх в якості ріжучого інструменту та бурових деталей [6-8]. Однак, як і у випадку з багатьма монолітними кераміками, бориди і карбіди страждають від своєї внутрішньої крихкості. Наприклад, низька тріщиностійкість дибориду цирконію ($2,4\text{-}3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) зумовлює його низький опір до термічних ударів [1].

Композити цих класів матеріалів були розроблені для покращення властивостей мікроструктури, а саме: тріщиностійкості [9-12]. Прикладом цього є додавання дибориду титану та дибориду цирконію до карбиду кремнію шляхом спікання або реакційного гарячого пресування. В результаті отримують композити $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ і $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ з кращим опором до зламу, ніж у монолітних SiC [9,10]. Крім того, SiC додають до WC шляхом гарячого пресування для утворення композиту WC-SiC. В результаті отримують кращу тріщиностійкість та спікаємість, ніж у монолітних WC [11,12]. Однак, спікання та гаряче

пресування композитів $\text{TiB}_2\text{-SiC}$, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ та WC-SiC вимагає високої температури ($\geq 1600^\circ\text{C}$) [9-12].

Ще одним варіантом покращення кінетики спікання і тріщиностійкості є додавання до карбідів (таких як WC) металів для утворення метало-карбідних композитів [13-14]. Композити WC-Co, незважаючи на те, що тріщиностійкість в них збільшується зі збільшенням вмісту кобальту, мають відносно низьку твердість, термічну стабільність та опір до окислення в порівнянні з монолітними WC. Крім того, на межі поділу спеченого композиційного матеріалу під час процесу спікання можна знайти аморфні фази. Аморфні фази і порожнечи на межі розділу фаз можуть знижувати міцність на згин при високій температурі через зернограничне ковзання в цих місцях [15].

Евтектичні композити, які складаються з двох або трьох фаз, формуються за інваріантним фазовим перетворенням з рідини в тверде тіло і дозволяють *in-situ* формування впорядкованих композиційних мікроструктур. Включення, як правило, мають форму пластин або стрижнів, в яких складові фази термодинамічно сумісні [16-19].

Багато досліджень зосереджено на розвитку та особливостях оксидних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, які були розглянуті в роботі [20]. Оксидні спрямовано закристалізовані евтектичні сплави зазвичай мають високу твердість, високий опір повзучості, чудову термостійкість в окислювальному середовищі до температур евтектичного перетворення. В останні роки з'явився інтерес до боридних та карбідних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів завдяки їх вищій твердості та вищій точці плавлення в цих класах матеріалів.

Для багатьох боридних та карбідних евтектичних матеріалів досліджені термомеханічні та термоелектричні властивості. В 1979 році була опублікована перша робота по цьому класу матеріалів [21], в якій було досліджено мікроструктуру, твердість та зносостійкість спрямовано закристалізованого сплаву $\text{B}_4\text{C-SiC}$. В роботі [22] представлено перші дослідження карбідно-боридних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів, таких як ZrC-

ZrB_2 , ZrC-TiB_2 і TiC-TiB_2 . На початку 2000-х років розвиток боридних і карбідних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів здебільшого було зосереджено на матеріалах на основі LaB_6 , наприклад, $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ та $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ [23-26]. Крім того, були досліджені матеріали на основі карбіду бору, такі як $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ і $\text{B}_4\text{C-SiC}$ [27, 28], з метою досягнення комбінації низької густини та високої твердості. Деякі з цих досліджень показали, що спрямовано закристалізовані евтектичні композиційні матеріали можуть мати кращу механічну, термічну та хімічну стабільність на відміну від монолітних або традиційних композитних аналогів [29].

1.2 Методи кристалізації спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів

Як показано в попередніх роботах та оглядах [19,20,30] для одержання евтектичних та евтектоїдних керамічних композитів використовуються різні способи. Головна проблема для карбідів та боридів – це дуже високі температури евтектик (переважно вище $2100\text{ }^\circ\text{C}$) та необхідність інертних умов обробки для запобігання окислення. Крім того, як показано на рисунку 1.1, тиск пари елементів в боридних та карбідних сполуках різко зростає при високих температурах і не можна ігнорувати цим під час обробки [31, 32].

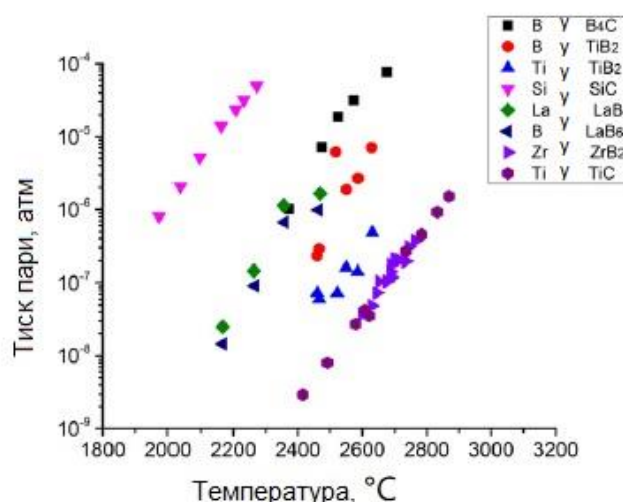


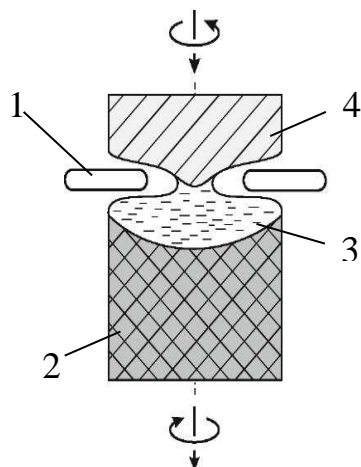
Рисунок 1.1 – Тиск пари елементів при різних температурах

Випаровування матеріалів може призводити до утворення пор [33], що зумовлює складнощі у підтримці евтектичного складу [34]. Більш того, знегерований пар всередині камери може спричинити теплові коливання, як це досліджено у роботі [35] на спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, який був отриманий за допомогою електронного променя.

Для дослідження нових евтектичних систем доцільно використовувати дугову плавку, оскільки електрична дуга може забезпечити температуру, що перевищує $3000\text{ }^\circ\text{C}$ [36, 37], а інертна атмосфера особливо добре підходить для неоксидних спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних матеріалів. Хоча взагалі процес не є спрямованим, локально орієнтована мікроструктура вирівнюється в напрямку поширення ізотерм на межі розділу між твердою і рідкою фазами, і цей підхід може бути досить корисним для розробки нових евтектичних матеріалів або рафінування евтектичного складу [36-38]. Спрямовану кристалізацію евтектик також було продемонстровано в процесі плазмового розпилення в інертній атмосфері [39], яка може бути потенційним шляхом для широкомасштабного виробництва керамічних порошків, що містять евтектичну складову в мікроструктурі. Нещодавно розроблена методика іскрового плазмового спікання, що дозволяє отримувати більші швидкості нагрівання і більш короткий час витримки під час процесу спікання за допомогою звичайних методів нагрівання. Цим методом успішно виготовлені евтектичні композити $\text{B}_4\text{C-NbB}_2$ [40] і $\text{B}_4\text{C-TaB}_2$ [41] шляхом нагрівання вище евтектичних температур.

Для макроскопічного контролю поширення фронту кристалізації застосовуються примусові швидкості або методи спрямованої кристалізації, що призводять до одержання високоорієнтованих мікроструктур великих розмірів. У 1970-х роках одержання спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних матеріалів, в основному, здійснювалася зонною плавкою (рис. 1.2) [19] і методами Бріджмена [42, 43], які використовують резистивні і радіочастотні джерела нагріву. Ці методи зазвичай забезпечують швидкість

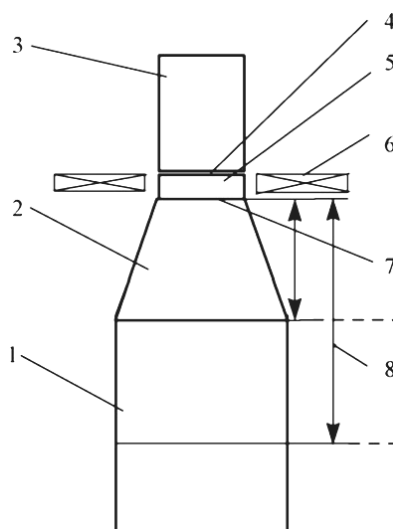
кристалізації приблизно кілька сантиметрів на годину і температурний градієнт 10^2 К/см на межі розділу тверде тіло-рідина [20, 27].



1 – індуктор; 2 – резервний стрижень; 3 – розплав; 4 – монокристал

Рисунок 1.2 – Схема безтигельної зонної плавки

Колектив Лободи П. І. розробив метод безтигельної зонної плавки при надлишковому тиску гелію (> 1 атм) для зменшення окислення та стримання випаровування розплавлених матеріалів і успішно виготовив спрямовано закристалізовані евтектичні композиційні матеріали $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ [24] і $\text{B}_4\text{C-MeB}_2$ [28, 44, 45] (Me: Ti, Zr, Hf). Метод безтигельної зонної плавки схематично представлений на рисунку 1.3.



1 – початковий стрижень; 2 – зона спікання; 3 – кристал; 4 – фронт кристалізації; 5 – зона плавлення; 6 – індуктор; 7 – фронт плавлення; 8 – ЗТВ

Рисунок 1.3 – Схема БЗП неспечених порошкових пресовок

За останні 15 років, лазерні промені, які можуть фокусуватися до дуже маленьких фокальних точок або ліній з високою інтенсивністю променя, були використані як джерело нагрівання як в лазерній зонній плавці, так і в методах лазерної поверхневої обробки [46, 47]. Як показано на рисунку 1.4, геометрична модифікація методу лазерної зонної плавки здатна виготовляти зразки у формі пластин, де товщина повторно закристалізованого шару залежить, насамперед, від потужності лазера, поглинання матеріалу, швидкості сканування лазера і теплових граничних умов [20, 27]. Керамічні порошки зазвичай гідравлічно пресують в таблетки і перед лазерною обробкою поміщають в графітові тиглі. Оскільки джерело лазера може бути сильно сфокусованим, використовують лазерні методи з більшим температурним градієнтом (10^3 - 10^4 К/см), ніж у традиційних методів (нижче 10^2 К/см), що дає змогу отримати більш високі швидкості обробки, на відміну від традиційної зонної плавки та методу Бріджмена [20].

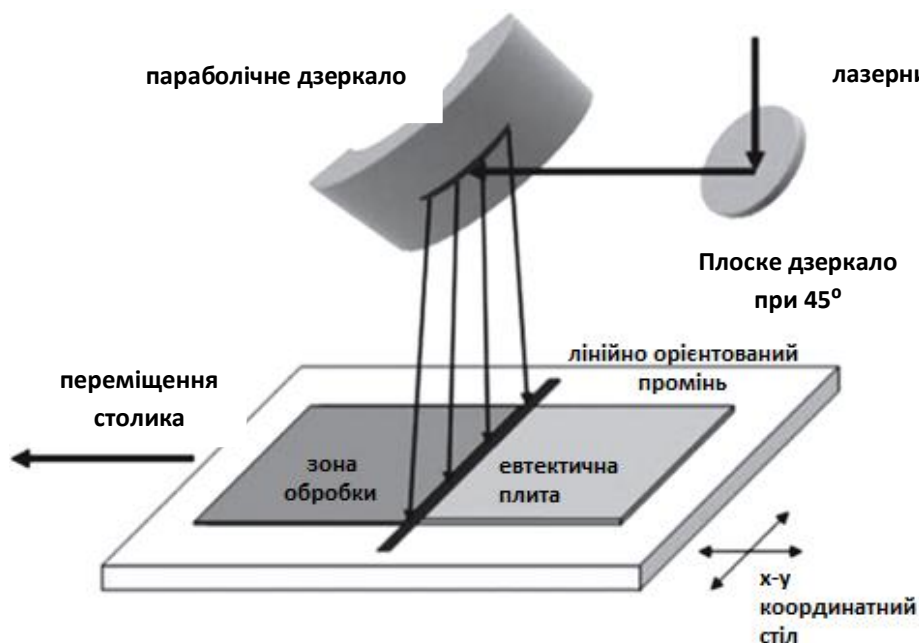


Рисунок 1.4 – Схема методу лазерної обробки поверхні

Зі збільшенням термічного градієнту, стабільність сумісного евтектичного росту збільшується до більших швидкостей кристалізації, а високі

швидкості вирощування дають можливість виготовляти більш тонкі мікроструктури.

Хоча товщина перекристалізованого шару може певною мірою контролюватися потужністю лазера, проте летючість рідкої фази може призвести до внутрішньої пористості при більш високих потужностях [33], як це показано у роботі [27] на прикладі спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{W}_4\text{C}-\text{TiB}_2$. Вірогідно, однак, що надлишковий тиск інертного газу може бути використаний в системах лазерної кристалізації для зменшення внутрішньої пористості, як показано у вирощених методом Бріджмена системах [24].

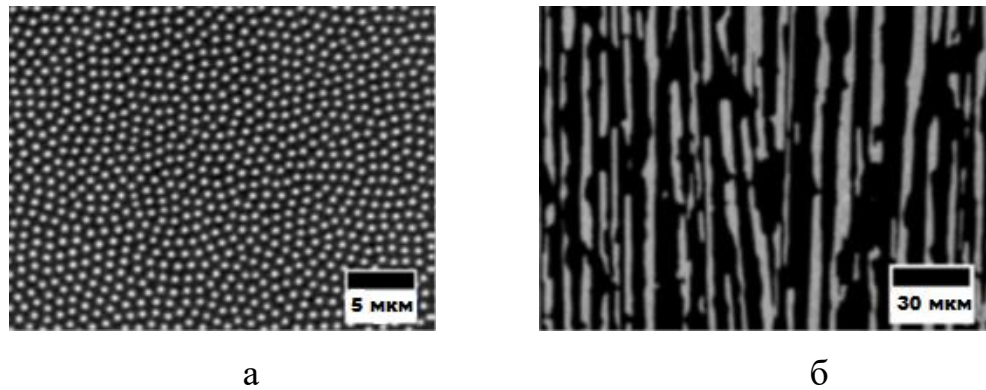
Інша проблема методів лазерної поверхневої обробки, що викликає особливе занепокоєння у випадку боридних та карбідних евтектик через їх дуже високі евтектичні температури, це генерація великих термічних напружень всередині зразка, що може призвести до теплового удару під час початку плавлення або охолодження. Підхід до мінімізації цих великих термічних напружень полягає у повторному відпалі зразків так, щоб градієнт температури між перекристалізованим шаром і підкладкою зменшувався.

1.3 Евтектичний склад та мікроструктура боридних і карбідних евтектик

З розвитком технологій обробки була відкрита та показана велика кількість спрямовано закристалізованих боридних та карбідних евтектичних композиційних матеріалів. В таблиці 1.1 наведено короткий опис боридних та карбідних евтектичних композиційних матеріалів, які були досліджені до цього часу.

Вчені займались вивченням кінетики спрямованого росту евтектики починаючи з 1940-х рр. і дійшли до висновку, що при механізмі сумісного росту на межі розділу тверде тіло-рідина в режимі регулярного росту спостерігається обмежена дифузія, тоді як в системах з високими ентропіями

плавлення може відбуватися нерівномірний ріст [17, 18, 19, 57]. Як показано на рисунку 1.5, типова евтектична мікроструктура буває або пластинчаста, або у вигляді стрижнів, що багато в чому визначається вкладом міжфазної енергії до загальної вільної енергії системи [18, 19].



а – стрижнеподібна мікроструктура спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$; б – мікроструктура пластинчастого типу спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-SiC}$

Рисунок 1.5 – Дві типові морфології спрямовано закристалізованих евтектичних мікроструктур

Рисунок 1.5 а показує стрижнеподібну мікроструктуру спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ з 17 об.% армуючої фази ZrB_2 [58]. Мікроструктура спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-SiC}$ з 38,7 об.% другорядної фази (SiC), яка зображена на рисунку 1.5 б, має пластинчастий тип включень [59]. Як показано на рисунку 1.6, перетин площі міжфазної поверхні на одиницю об'єму для двох типів мікроструктур, за умови ізотропної міжфазної енергії, складає 31 % об'ємної долі армуючої фази.

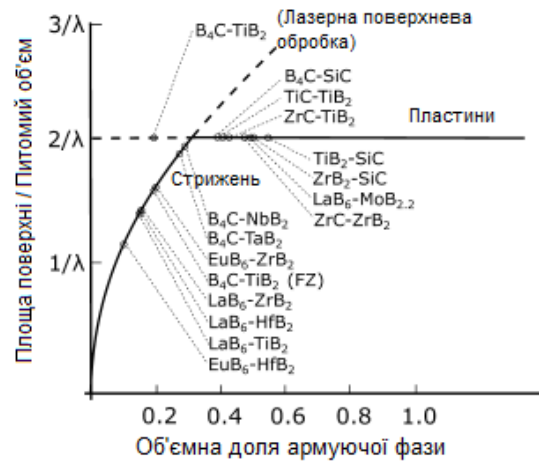


Рисунок 1.6 – Залежність типу евтектичної мікроструктури боридів та карбідів від об’ємної долі армуючої фази

Таблиця 1.1 – Евтектичні системи, температури, склад та мікроструктура боридних і карбідних евтектик

Евтектичні системи	Температура евтектики, °C	Склад евтектики, % (мол.)	Морфологія	Спрямована кристалізація	Посилання
1	2	3	4	5	6
ZrC-ZrB ₂	2830±15	52ZrC _{0.9} , 48ZrB ₂	Ламелярна	Т	[48]
ZrC-TiB ₂	2660±40	58ZrC _{0.9} , 42TiB ₂	Ламелярна	Т	[48]
ZrB ₂ -SiC	2297	41.5ZrB ₂ , 58.5SiC	Ламелярна	Н	[49]
EuB ₆ -ZrB ₂		63EuB ₆ , 37ZrB ₂	Стрижень	Т	[50]
EuB ₆ -HfB ₂		79EuB ₆ , 21HfB ₂	Стрижень	Т	[50]
LaB ₆ -(TixZr _{1-x})B ₂		66LaB ₆ , 34(TixZr _{1-x})B ₂ 63LaB ₆ , 37(TixZr _{1-x})B ₂	Стрижень Стрижень	Т	[23]
LaB ₆ -ZrB ₂	2467±40	68.8LaB ₆ , 31.2ZrB ₂	Стрижень	Т	[51]
LaB ₆ -TiB ₂	2977	66LaB ₆ , 34TiB ₂	Стрижень	Т	[25]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6
$\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$	3347	$70\text{LaB}_6, 30\text{HfB}_2$	Стрижень	Т	[25,52]
$\text{LaB}_6\text{-MoB}_{2.2}$	2160	$75\text{MoB}_{2.2}, 25\text{LaB}_6$	Стрижень	Н	[53]
$\text{TiB}_2\text{-SiC}$	2190 ± 40	$40\text{TiB}_2, 60\text{SiC}$	Ламелярна	Н	[36]
$\text{TiB}_2\text{-TiC}_x\text{N}_{1-x}$	2327~ 2627	Мультисклад	Ламелярна/ Стрижень	Н	[54]
$\text{TiC}_{0.92}\text{-TiB}_2$	2650 ± 15	$65\text{TiC}_{0.92}, 35\text{TiB}_2$	Ламелярна	Т	[48]
$\text{TiC-TiB}_2\text{-SiC}$		$34\text{TiC}, 22\text{TiB}_2,$ 44SiC	Ламелярна	Н	[37]
$\text{B}_4\text{C-TiB}_2$	2310	$75\text{B}_4\text{C}, 25\text{TiB}_2$	Ламелярна/ Стрижень	Т	[27,28,44]
$\text{B}_4\text{C-SiC}$	2300	$47\text{B}_4\text{C}, 53\text{SiC}$	Ламелярна	Т	[21]
$\text{B}_4\text{C-MoB}_2$		$30\text{B}_4\text{C}, 70\text{MoB}_2$	Нерегулярна	Т	[55]
$\text{B}_4\text{C-NbB}_2$	2250	$65\text{B}_4\text{C}, 35\text{NbB}_2$	Стрижень	Т	[40,55]
$\text{B}_4\text{C-TaB}_2$	2370 ± 30	$67\text{B}_4\text{C}, 33\text{TaB}_2$	Стрижень	Н	[41]
$\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-SiC}$	2047 ± 20	$51.2\text{B}_4\text{C}, 8.1\text{TiB}_2,$ 40.7SiC	Ламелярна	Т	[22]
$\text{WC-W}_2\text{C}$ (евтектоїд)	2527	$50\text{WC}, 50\text{W}_2\text{C}$	Ламелярна	Т	[56]

Більшість досліджених боридних та карбідних подвійних евтектичних систем, які зазначені в таблиці 1.1, мають передбачену мікроструктуру на основі критерію міжфазної енергії. Однак, ретельне вивчення анізотропії на межі розділу фаз та кінетики кристалізації пояснюють відхилення від об'ємної долі та зміну морфології зі збільшенням швидкості кристалізації [19]. Наприклад, в евтектичній системі $\text{TiB}_2\text{-TiC}_x\text{N}_{1-x}$ зберігається стрижнеподібна мікроструктура, в той час як об'ємна частка дисперсної фази становить 63 %

[54]. В евтектиці $\text{W}_4\text{C}-\text{MoB}_2$ нерегулярна мікроструктура може бути пов'язана з анізотропною міжфазною енергією [55]. Крім того, в евтектичній системі $\text{W}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ в зразках, виготовлених методом зонної плавки зі швидкістю обробки менше ніж 0,1 мм/с, була виявлена стрижнеподібна мікроструктура [28, 59], однак, у зразках, виготовлених методом лазерної обробки зі швидкістю обробки більше ніж 0,42 мм/с були знайдені пластинчасті мікроструктури [60]. Останні розробки в моделюванні фазового поля процесів кристалізації евтектики забезпечують нове, додаткове розуміння процесу вибору зразку та важливу роль міжфазної анізотропії [61, 62].

Також таблиця 1.1 включає в себе евтектоїдний керамічний композит $\text{WC}-\text{W}_2\text{C}$, який був досліджений Ченом та іншими [56]. Під час спрямованої кристалізації з розплаву в системі відбуваються як евтектичні, так і евтектоїдні перетворення та серії твердотільних перетворень через різні політипи W_2C . Отримана евтектоїдна мікроструктура $\text{WC}-\text{W}_2\text{C}$, показана на рисунку 1.7, має різний характер, в тому числі локально пластинчасту мікроструктуру, що відповідає передбаченій мікроструктурі, що базується на міжфазній енергії.

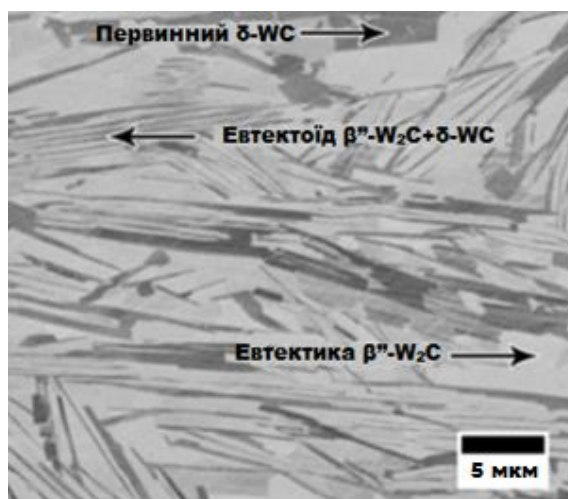


Рисунок 1.7 – Мультимодальна мікроструктура евтектоїдного сплаву $\text{WC}-\text{W}_2\text{C}$

Однією з переваг спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних матеріалів є те, що розмір мікроструктури можна систематично контролювати за допомогою швидкості кристалізації. Емпірична залежність

між швидкістю кристалізації та міжпластинчатою/міжволоконною відстанню в спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах виражається рівнянням [19]:

$$V^n \lambda = K, n = 2, \quad (1.1)$$

де V – швидкість кристалізації;

λ – міжпластинчата/волоконна відстань;

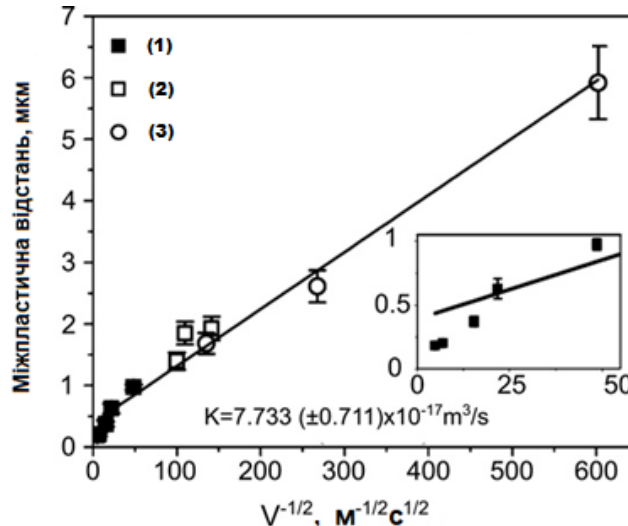
K – константа пропорційності, яка залежить від термодинамічних властивостей матеріалу та геометрії зразку.

Показник 2 відповідає об'ємній дифузії в рідкій фазі перед межею розділу тверде тіло-рідина, необхідній для розділення розчину та встановлення локальної рівноваги. Слід зазначити, що всі евтектичні системи, отримані шляхом спрямованої кристалізації (табл. 1.1), мають показник $n = 2$. Єдиним винятком є евтектоїдна система $WC-W_2C$, в якому $n = 4$, що відповідає моделі обмеженого дифузійного росту на межі розділу тверде тіло-тверде тіло, в якій враховано ефекти переохолодження [63].

Міжпластинчата/міжволоконна відстань, як функція швидкості росту, в більшості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах підпорядковується формулі (1.1). Хоча при високих швидкостях росту, внаслідок руйнування сумісного евтектичного росту, можуть виникнути відхилення від цієї залежності, в результаті структурного переохолодження [17]. Кількісна поведінка спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву W_4C-TiB_2 , який досліджений багатьма дослідниками, наведена на рисунку 1.8. Сплав отриманий методом зонної плавки та лазерної поверхневої обробки [27, 28, 59, 60].

Подібні значення K $7,8 \times 10^{-17}$, $8,8 \times 10^{-17}$ та $8,6 \times 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}$ були описані Вайтом та ін. [27], Полотаєм та ін. [60] і Гунжишима та ін. [59], відповідно. Показник ступеню $n = 2$ підтримується в широкому діапазоні швидкостей

кристалізації, але при швидкості більше 4,2 мм/с. може спостерігатися відхилення від цієї залежності з крутішим нахилом, що дозволяє припустити, що в процесі дифузії на межі розділу тверде тіло-рідина починається міжфазне коротке замикання.



1 – зразки, оброблені лазером (Полотай та ін., 2008); 2 – зразки, отримані зонною плавкою (Богомол та ін., 2009); 3 – зразки, отримані зонною плавкою (Гунжишима та ін., 2002)

Рисунок 1.8 – Співвідношення між розміром мікроструктури і швидкістю кристалізації для евтектики V_4C-TiB_2

1.4 Текстура та кристалографічна орієнтація евтектичних сплавів

Спрямовано закристалізовані евтектичні композиційні матеріали мають схильність бути високотекстурованими з переважним кристалографічним орієнтаційним співвідношенням між складовими фаз [20, 58]. Сильне кристалографічне текстурування вздовж напрямку кристалізації може призвести до анізотропії властивостей у матеріалі і, таким чином, це є важливим атрибутом евтектичного композиту.

Слід зазначити, що геометрія фронту плавлення під час кристалізації, яка є функцією не тільки напрямку обробки, а й термічних градієнтів у зразку,

зазвичай призводить до кривизни на макроскопічній міжфазній границі тверде тіло-рідина [64]. Оскільки вісь росту кристала, як правило, орієнтується по відношенню до локальної швидкості кристалізації, в кристалографічній структурі існують просторові коливання.

Кристалографічна вісь росту, переважно, впливає на декілька факторів, включаючи кінетику анізотропної кристалізації складових фаз, на відміну від термодинамічної рушійної сили для зниження міжфазної енергії між двома фазами тверде тіло-тверде тіло. Кристалографічне орієнтаційне співвідношення було охарактеризоване для більшості боридних та карбідних спрямовано закристалізованих евтектичних КМ (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Кристалографічне орієнтаційне співвідношення спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних матеріалів

Евтектична система	Орієнтаційне співвідношення	Посилання
1	2	3
B ₄ C-SiC	B ₄ C[121]//SiC[121]B ₄ C(012)//SiC(311)// границя розділу	[65]
B ₄ C-TiB ₂ -SiC	B ₄ C[104]//TiB ₂ [100]//SiC[111]//напрямок росту	[65]
B ₄ C-TiB ₂	ОВ I: B ₄ C[1012]//TiB ₂ [1210]// напрямок росту B ₄ C(1011)//TiB ₂ (0001)// границя розділу ОВ II: B ₄ C[2131]//TiB ₂ [1120]// напрямок росту B ₄ C(1210)//TiB ₂ (0001)// границя розділу	[65]
LaB ₆ -ZrB ₂	ОВ I: LaB ₆ [001]//ZrB ₂ [0001] LaB ₆ (110)//ZrB ₂ (1120)// границя розділу ОВ II: LaB ₆ [001]//ZrB ₂ [0001] LaB ₆ (110)//ZrB ₂ (1100)	[65]
TiB ₂ -TiC _x N _{1-x}	TiB ₂ [0001]//TiB ₂ -TiC _x N _{1-x} [111] TiB ₂ (1120)//TiB ₂ -TiC _x N _{1-x} (202)	[65]
TiC-TiB ₂	TiC[011]//TiB ₂ [0110] TiC(111)//TiB ₂ (0001)// границя розділу	[65]

Продовження таблиці 1.2

1	2	3
TiC-TiB ₂ -SiC	TiC[011]//TiB ₂ [1210]//SiC[112] TiC(200)//TiB ₂ (0001)//SiC(402)	[65]
WC-W ₂ C евтектоїд	WC[1210]//W ₂ C[1210]// напрямок росту WC(0001)//W ₂ C(0001)// границя розділу	[65]
ZrC-ZrB ₂	ZrC[011]//ZrB ₂ [0110]// напрямок росту ZrC(111)//ZrB ₂ (0001)// границя розділу	[65]
ZrC-TiB ₂	ZrC[011]//TiB ₂ [0110]// напрямок росту ZrC(111)//TiB ₂ (0001)// границя розділу	[65]

Більшість цих евтектичних систем, як видно, показують ріст по кристалографічним напрямкам з низькими індексами, і орієнтації міжфазних площин також спрямовуються до низьких індексів. Для пояснення переважного кристалографічного орієнтаційного співвідношення в спрямовано закристалізованих евтектичних КМ були використані численні критерії. Хей та співавтори намагалися спрогнозувати переважні орієнтаційні співвідношення на прикладі оксидних систем на основі ітрію за різними геометричними критеріями, наприклад, за теорією співпадиння вузла ґратки та критеріїв накладання симетрії [66]. Крім того, для пояснення кристалографічних орієнтацій з низькою міжфазною енергією використані відповідні моделі, однак жоден геометричний або кристалографічний критерій не може універсально передбачити експериментально спостережувані орієнтаційні співвідношення.

Однією з найбільш широко досліджених боридних евтектичних систем є спрямовано закристалізований евтектичний сплав LaB₆-ZrB₂, а кристалографічна характеристика була досліджена та представлена декількома вченими [23, 58] з експериментальним спостереженням орієнтаційного співвідношення (табл. 1.2).

Орієнтації поверхонь розділу в спрямовано закристалізованих евтектиках ZrC-ZrB₂, ZrC-TiB₂ і TiC-TiB₂ представлені в таблиці 1.2. Було встановлено, що вони мають модель з щільноупакованими площинами складових фаз (ZrC:

(111), ZrB_2 : (0001), TiC : (111), TiB_2 : (0001)) паралельні один одному і перпендикулярно площині між фазами. З іншого боку, в евтектоїдах $\text{WC-W}_2\text{C}$ бажана орієнтація поверхонь розділу слідує моделі, яка має щільноупаковану площину (WC : (0001), W_2C : (0001)) у двох фазах, паралельних одна одній і площині границі розділу [56]. Крім того, переважна орієнтація кристалів у цих евтектоїдах $\text{WC-W}_2\text{C}$ відповідає щільноупакованому напрямку вуглецю (WC : [1210], W_2C : [1210]) в обох фазах, вирівняних паралельно одна одній в межах границі розділу. Переважну орієнтаційну взаємодію в боридних та карбідних спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних матеріалах часто можна раціоналізувати за допомогою одного (або більше) геометричних або симетричних методів, згаданих вище; однак, жорстких методів не було розроблено для апріорного прогнозування цих низькоенергетичних орієнтаційних взаємозв'язків.

1.5 Термічні залишкові напруження

У композиційних матеріалах зазвичай існують термічні залишкові напруження через різницю коефіцієнтів термічного розширення між двома фазами. Ці напруження можуть збільшуватися в спрямовано закристалізованих евтектичних КМ, тому що температура їх формування з розплаву вище, ніж для звичайного спеченого зразка. Термічні залишкові напруження вимірювалися в ряді оксидних спрямовано закристалізованих евтектик такими методами як рентгенівська дифракція, нейтронна дифракція та комбінована спектроскопія. Напруження при кімнатній температурі, як правило, близькі до величин, передбачених відмінностями в коефіцієнтах термічного розширення та лінійної пружності, за умови, що вони зникають при температурах 60-80% від температури евтектики [65]. Крім того, внаслідок анізотропії мікроструктури та кристалографії, залишкові напруження анізотропні і повинні бути представлені в тензорній формі.

На прикладі оксидних спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних матеріалів в літературі [65] можна побачити, що залишкові напруження мають великий вплив на механічну поведінку матеріалу. Про залишкові напруження в боридних та карбідних спрямовано закристалізованих евтектичних матеріалах менше відомо, хоча розумно припустити, що важливість залишкових напружень в таких сплавах може бути ще більш значущою, оскільки евтектичні температури та модулі пружності, як правило, вищі, ніж у оксидів. Вайт та ін. [67] змоделювали тензор термічних залишкових напружень в спрямовано закристалізованому сплаві $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ з використанням методу кінцевих елементів для розуміння локальних розподілів напружень при розриві мікроструктури, які можуть служити концентраторами напружень. Термічні залишкові напруження в TiB_2 і V_4C склали в середньому 1,36 ГПа (напруження на розтяг) та 0,414 ГПа (напруження на стиснення), відповідно, і вони зникають при температурі 1800 °С, 80 % від евтектичної температури. Дослідження на ТЕМ підтвердили прогнозування переважного ініціювання мікротріщин у областях передбаченої концентрації напружень (рис. 1.9).

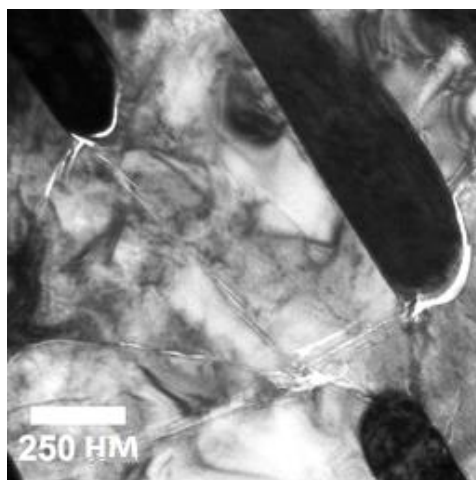


Рисунок 1.9 – Утворення мікротріщин у $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$

Ясно, що ці напруження матимуть великий вплив на поведінку при руйнуванні в боридних та карбідних спрямовано закристалізованих

евтектичних сплавах і можуть впливати на інші процеси пластичної деформації як наслідок зміненого розподілу навантажень між двома фазами.

1.6 Фізичні властивості спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних матеріалів

Оскільки спрямовано закристалізовані евтектичні композиційні матеріали, як правило, мають високу щільність на межі розділу між фазами з відносно низькою питомою енергією між фазами, вони можуть мати фізичні властивості, відмінні від композитів, отриманих традиційними методами, і це продемонстровано в багатьох оксидних евтектиках [20]. Крім того, через сильно вирівняні та подовжені мікроструктури, фізичні властивості також можуть мати сильну анізотропію. Таким чином, через те, що структурно-геометричні характеристики (міжпластинчата/міжволоконна відстань) можна регулювати швидкістю кристалізації, (рівняння 1.1), спрямовано закристалізовані евтектичні КМ дають можливість систематично вивчати закони мікроструктурного масштабування для різних фізичних властивостей в цих системах, часто з можливістю контролювати мікроструктуру до сотень нанометрів (рис. 1.8).

1.6.1 Твердість та зносостійкість

Через невеликий розмір більшості отриманих спрямовано закристалізованих евтектичних зразків, твердість на вдавлювання є однією з найбільш часто вимірюваних механічних властивостей у цьому класі матеріалів. Більшість досліджень евтектичних матеріалів проводились або за допомогою випробувань на вдавлювання по Вікерсу, або шляхом методу вдавлювання по Кнупу за відповідними стандартами. Твердість на вдавлювання спрямовано закристалізованих евтектичних матеріалів повинна бути узгоджена з типом вдавлювання та з навантаженням при вдавлюванні, оскільки твердість

на вдавлювання може бути залежною від навантаження при низьких навантаженнях, як це відбувається в спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах V_4C - TiB_2 та WC - W_2C [27]. Наприклад, дані випробувань на твердість за Вікерсом, як показано на рисунку 1.10, монолітного V_4C та спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву V_4C - TiB_2 показують, що твердість залежить від навантаження при низьких навантаженнях і не залежить від навантаження при високих навантаженнях, що відповідає початку розтріскування [68].

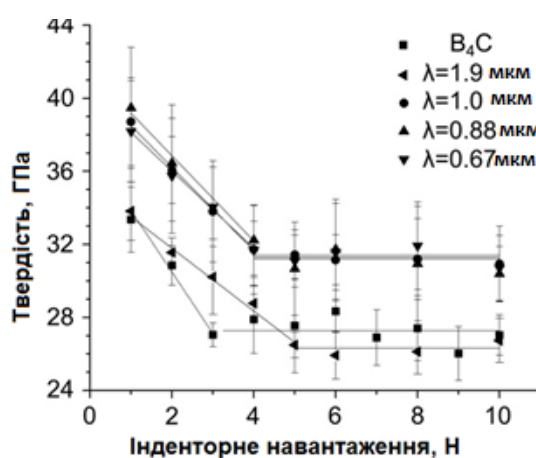


Рисунок 1.10 – Залежність твердості від навантаження в гаряче пресованому монолітному V_4C і спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві V_4C - TiB_2 з різною відстанню між пластинами

Однак, на жаль, більша частина літератури з кераміки наповнена даними по твердості без зазначення навантаження або з режимом навантаження $\sim 1 \text{ Н}$, що, як правило, знаходиться в сильно залежному від навантаження діапазоні.

Дуже висока твердість в спрямовано закристалізованих евтектичних боридних та карбідних сплавах була виміряна в евтектичних сплавах на основі V_4C . Наприклад, в режимі, коли немає залежності від навантаження, твердість на вдавлювання спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву V_4C - TiB_2 досягає $31,4 \pm 2,1 \text{ ГПа}$ (навантаження 10 Н) [27], що перевищує це значення для оксидних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів (Al_2O_3 -YSZ [69]: $18\text{--}20 \text{ ГПа}$; Al_2O_3 -YAG [70]: $14\text{--}16 \text{ ГПа}$). Твердість евтектик, однак, часто

сильно залежить від розміру мікроструктури (міжпластинчата/міжволоконна відстань), який можна контролювати та передбачати за формулою (1.1) в кожній евтектичній системі при нормальній швидкості росту (без структурного переохолодження). Загалом, твердість на вдавлювання боридних та карбідних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів зазвичай збільшується зі збільшенням швидкості кристалізації або зменшенням відстані між пластинами та волокнами. Відповідно до літературних даних [71] твердість по Кнупу в спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах ZrC-ZrB_2 (навантаження 4,9 Н) та ZrC-TiB_2 (навантаження 1,96 Н) пропорційна $\lambda^{-1/2}$, що може свідчити про опір дислокацій на границі розділу між фазами. У сплаві ZrC-ZrB_2 у поздовжніх та поперечних поверхнях спостерігається анізотропія твердості, що можна пояснити кристалографічною та мікроструктурною будовою, яка має видовжені колонії/зерна вздовж напрямку росту [48, 71]. Ще більш значний вплив параметра мікроструктури був виявлений у евтектоїді $\text{WC-W}_2\text{C}$ [56], який показав, що твердість на вдавлювання по Вікерсу при навантаженні 9,8 Н пропорційна $\lambda^{-2.4}$. В літературі [21] зазначено, що в спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві $\text{B}_4\text{C-SiC}$ твердість на вдавлювання за Кнупом при навантаженні 1,96 Н збільшувалася зі збільшенням швидкості кристалізації і зменшенням відстані між пластинами. Однак у роботі [59] було виявлено протиріччя: значення твердості за Кнупом у сплаві $\text{B}_4\text{C-SiC}$ при навантаженні 1,96 Н не залежить від мікроструктурного масштабу. Протиріччя, швидше за все, обумовлено різними діапазонами міжпластинчатої відстані в двох дослідженнях (2-4 мкм у роботі [21], 4-12 мкм у роботі [59]).

У деяких випадках твердість зменшується за рахунок зменшення мікроструктурного масштабу, що пояснюється нестабільним ростом фронту евтектики та утвореннями заевтектичної мікроструктури, такими як дендрити та комірчатий тип при високих швидкостях росту. Наприклад, зменшення твердості в спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві ZrC-ZrB_2 через руйнування мікроструктури відбувається, ймовірно, внаслідок зростання дендритів, яке було виявлено при відстані між пластинами менше, ніж 1,85 мкм

(рис. 1.11) [71]. Неоднорідність мікроструктури в такому сплаві, коли відстань між пластинами менше, ніж 1,85 мкм, призводить до збільшення втрат на знос. Це вказує на те, що не тільки довжина, але і морфологія і, можливо, кристалографія мають важливе значення на твердість евтектики.

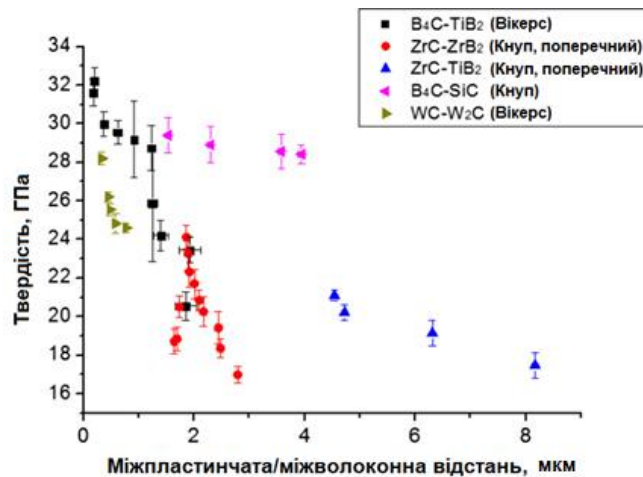


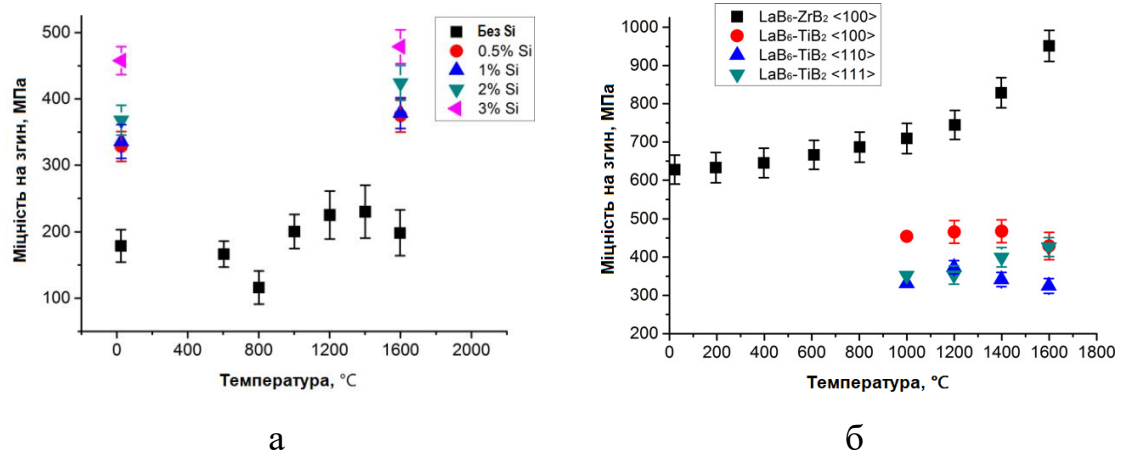
Рисунок 1.11 – Залежність твердості від відстані між пластинами та волокнами в боридних та карбідних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах

Боридні та карбідні композити, як правило, мають відмінну зносостійкість завдяки їх високій твердості. Крім збільшення твердості у дрібнозернистих евтектичних композитах, велика міжфазна область, притаманна спрямовано закристалізованим сплавам, дає можливість впроваджувати механізми підвищення жорсткості і покращувати зносостійкість на відміну від монолітних матеріалів [71].

1.6.2 Міцність на згин та поведінка при руйнуванні

На декількох спрямовано закристалізованих евтектичних матеріалах були проведені випробування на трьохточковий згин і результати випробування вказують на важливість залишкових напружень та структурної анізотропії на механічну поведінку. Богомол Ю. І. разом із співав. [28, 45] виміряли міцність

на згин спрямовано закристалізованого сплаву V_4C-TiB_2 в інтервалі температур 25-1600 °C в залежності від вмісту Si (рис.1.12 а).



а – міцність на згин нелегованого та легованого спрямовано закристалізованого сплаву V_4C-TiB_2 ; б – спрямовано закристалізовані сплави LaB_6-ZrB_2 і LaB_6-TiB_2 (вздовж матричних напрямків <100>, <110> та <111>) при різних температурах

Рисунок 1.12 – Залежність міцності на згин спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів від температури

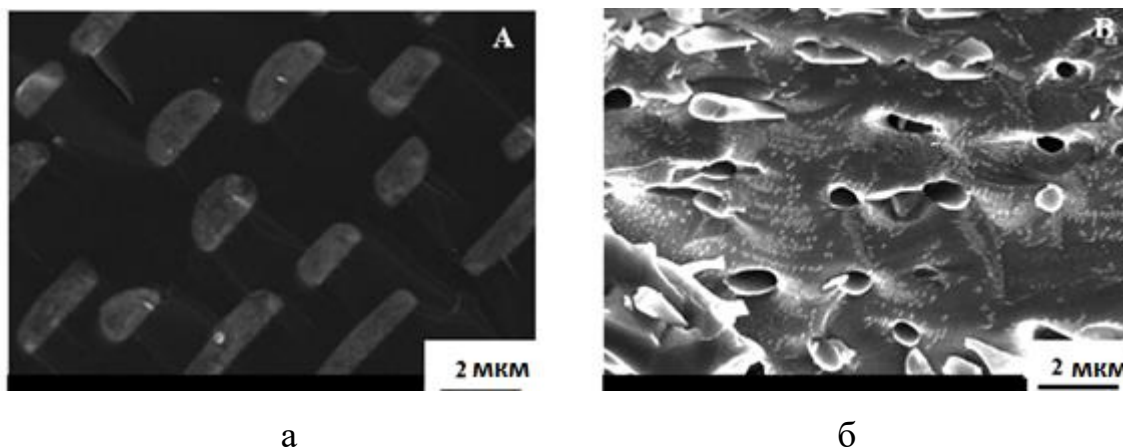
Для нелегованих матеріалів міцність на згин коливається від 120 до 230 МПа з мінімумом при 1400 °C. Це відрізняється від міцності на згин гарячепресованого V_4C , в якому міцність на згин не залежить від температури. Вважається, що залежність міцності на згин від температури у сплаві V_4C-TiB_2 обумовлено тим, що в залежності від температури змінюються термічні напруження, а найвища міцність на згин спостерігається в діапазоні температур, де коефіцієнти термічного розширення найбільш схожі між двома фазами [28]. Фрактографічні дослідження та криві навантаження демонструють крихке руйнування з невеликими ознаками пластичності або витягування волокон у цих нелегованих зразках. Потім ця група вчених вивчила систему спрямовано закристалізованих сплавів V_4C-TiB_2 в залежності від вмісту Si і показала, що атоми Si заміщують TiB_2 в структурі, що впливає на деякі

характеристики спрямовано закристалізованих сплавів, включаючи розмір і однорідність мікроструктури (Si призводить до дрібнішої мікроструктури на відміну від нелегованих матеріалів) та дефекти на границі розділу фаз. Як показано на рисунку 1.12, легування кремнієм майже в два рази підвищує міцність на згин: додаванням до сплаву V_4C-TiB_2 3 об.% Si досягається 487 МПа міцність на згин при 1600 °С [45]. На підставі досліджень фрактографії було виявлено більш значну пластичну деформацію до початку руйнування в легovanому кремнієм сплаві V_4C-TiB_2 , ніж у нелегованому сплаві V_4C-TiB_2 , вирощених з однаковими швидкостями кристалізації. Основні причини покращення механічної поведінки не є повністю зрозумілими, хоча припускають, що чим дрібніша і більш однорідна мікроструктура в легovanаних кремнієм зразках, тим краща їх механічна поведінка.

Група Лободи П. І. змогла контролювати кристалографічну орієнтацію матричної фази LaB_6 в евтектиці LaB_6-TiB_2 за рахунок використання орієнтованих затравочних кристалів LaB_6 для утворення зародків кристалізації евтектики і виявила, що міцність на згин в значній мірі залежать від орієнтації кристала [72]. Ця анізотропія пояснюється вирівнюванням систем ковзання дислокацій щодо прикладених дотичних напружень. Найвища міцність на згин в спрямовано закристалізованому евтектичному сплаві LaB_6-TiB_2 , що перевищує 450 МПа, спостерігається по осі росту $\langle 100 \rangle$ зразка LaB_6 в діапазоні температур 1000-1600 °С, як показано на рисунку 1.12 б [24]. Напрямок $\langle 100 \rangle$ сплаву LaB_6-ZrB_2 показав сильну температурну залежність міцності на згин, досягаючи значення 950 МПа при найвищому вимірюванні 1600 °С з доказом деформаційного зміцнення.

В цілому, сплав LaB_6-ZrB_2 демонструє найбільшу міцність на трьохточковий згин серед вимірювань, виконаних на боридних та карбідних евтектиках. Характер руйнування в порівнянні з меншою міцністю сплаву V_4C-TiB_2 (рис. 1.13 а) показує суто крихку фактуру без порушення зчеплення на межі розділу фаз [28]. Як показано на рисунку 1.13 б, у сплаві відбувається певний ступінь порушення зчеплення волокон і витягування волокон, особливо

при кімнатній температурі, де найбільші термічні залишкові напруження. Для всіх систем спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів температурна залежність міцності на згин значно залежить від підвищеної пластичності кристалів і зняття залишкових напружень при високих температурах.



а – сплав B_4C-TiB_2 ; б – сплав LaB_6-ZrB_2

Рисунок 1.13 – Поверхня руйнування зразків після випробування на трьохточковий згин при температурі 1400 °С [28]

Тріщиностійкість спрямовано закристалізованих евтектичних КМ є ще менш вивченою властивістю через труднощі в підготовці зразків для звичайного вигину або випробувань на розтяг.

1.6.3 Електричні і термічні властивості

Незважаючи на те, що механічні властивості були основним напрямком досліджень боридних та карбідних спрямовано закристалізованих евтектик, деякі дослідження дозволили оцінити їх електричні та термічні властивості. Оскільки як електро-, так і теплопередача залежать від мікроструктури та можливості розсіювання на границі розділу між фазами в композиційних матеріалах, мікроструктурне вирівнювання та висока щільність на границі

розділу між фазами, властиві спрямовано закристалізованим сплавам, можуть призвести до унікальних і, можливо, адаптованих властивостей переносу. Крім того, через велику анізотропію мікроструктури і сильну кристалографічну текстуру в спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах, властивості переносу також змінюються в залежності від орієнтації зразка.

Що стосується електричних властивостей, то деякі з диборидів металів, наприклад, ZrB_2 і TiB_2 , що містять одну з фаз в кількох евтектичних композитах, є електронними провідниками. Висока електропровідність може надати їм такі технології обробки, як обробка електричним розрядом та може запобігати електростатичній зарядці. Електропровідність спрямовано закристалізованого сплаву B_4C-TiB_2 зі стрижнеподібною мікроструктурою була виміряна паралельно і перпендикулярно до напрямку росту зерен. Виявлено, що властивості анізотропні і залежать від швидкості росту. Найвища електропровідність склала $5,4 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ (швидкість росту $1,4 \times 10^{-5} \text{ мс}^{-1}$, паралельний напрямок росту, 523 К), що вище, ніж у монолітного B_4C (метод зонної плавки); однак вона нижча, ніж у монолітного TiB_2 (іскро-плазмове спікання) [59]. У паралельному напрямку провідність близька до розрахованої за правилом сумішей провідності, що вказує на те, що більша частина переносу відбувається через волокна TiB_2 з низьким опором. У перпендикулярному напрямку провідність найкраще описується правилом сумішей частинок. Зміна провідності зі швидкістю росту в основному пояснюються змінами зв'язності фази TiB_2 .

Електропровідність спрямовано закристалізованого сплаву B_4C-SiC залежить від температури і зменшується зі збільшенням температури в інтервалі температур 343-1073 К [59], що відповідає напівпровідниковим складовим фаз. У цьому випадку мікроструктура є пластинчастою, але в провідності все ще є деяка анізотропія. Для прогнозування вимірюваних провідностей досить добре працює правило сумішей, що свідчить про те, що фаза B_4C вищої провідності є безперервною вздовж напрямку росту, і що

розсіювання на границі розділу між фазами не відіграє суттєвої ролі у питомому опорі зразку.

Висока теплопровідність має важливе значення для теплового удару та зносостійкості. Як SiC [$110 \text{ Вт} \cdot (\text{К} \cdot \text{м})^{-1}$], так і TiB_2 [$80 \text{ Вт} \cdot (\text{К} \cdot \text{м})^{-1}$] мають відносно великі теплопровідності при кімнатній температурі [59, 65]. Теплопровідність спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ зменшується зі збільшенням температури як паралельно, так і перпендикулярно до напрямку росту.

Виходячи з поєднання електро-термо-механічних властивостей, спрямовано закристалізовані евтектичні композиційні матеріали на основі TiB_2 можуть бути потенційними матеріалами для таких застосувань, як теплообмінники, які вимагають високих термомеханічних властивостей, або для таких застосувань, як катоди для електроплавки, для яких потрібні відмінні термоелектричні властивості.

1.6.4 Стійкість до окислення

Бориди та карбіди вважаються надвисокотемпературною керамікою через їх високі температури плавлення, але хімічна стабільність, особливо в окислювальних середовищах, викликає занепокоєння. Високотемпературне окислення боридів і карбідів є складним, бар'єрним явищем, чутливим до температури, парціального тиску кисню (P_{O_2}), вологості, термічних циклів та інших зовнішніх експериментальних змінних. Бажана ситуація полягає в утворенні на поверхні захисного оксидного шару з низькою проникністю, що служить дифузійним бар'єром, що перешкоджає подальшому окисленню [3]. Наприклад, утворення захисних шарів SiO_2 призводить до відмінної окислювальної стійкості в кількох сполуках на основі Si, наприклад, SiC та Si_3N_4 . У композиційних матеріалах можуть відбуватися складні взаємодії через переважне окислення однофазних та багатофазних продуктів реакції. Окислення композитів, таких як $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ або $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, як правило, призводить

до співіснування між скелетом кристалічних оксидів та склоподібною фазою, а легування перехідним металом скла SiO_2 може збільшити в'язкість скла, покращуючи його стабільність [3, 49]. Загальна поведінка окислення включає в себе утворення ZrO_2 , B_2O_3 , SiO та SiO_2 . Сліди окислення $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{ZrB}_2$ утворюються при високих значеннях P_{O_2} ($> 0,13$ кПа) в інтервалі температур від 1300°C до 1600°C , проте при низькому значенні P_{O_2} ($< 0,31$ кПа) спостерігається лише окисел ZrO_2 внаслідок утворення леткого SiO .

Довідникова література по композитам говорить про те, що евтектичні матеріали на основі карбіду кремнію можуть бути найбільш корисними для застосування як у високотемпературному, так і в окислювальному середовищі. На сьогоднішній день існує дуже мало літератури щодо стійкості до окислення евтектичних матеріалів. Одним з винятків є термогравіметричні дослідження поведінки окислення спрямовано закристалізованої евтектики $\text{B}_4\text{C-SiC}$ при відносно низькій температурі (750°C), але в чистій атмосфері кисню. Як показано на рисунку 1.14, приріст маси евтектики є проміжним контролем монолітних матеріалів SiC та B_4C [59]. Крім того, виявилось, що кінетика окислення анізотропна внаслідок анізотропної мікроструктури, але прямі порівняння з неевтектичними композитами $\text{SiC-B}_4\text{C}$ не проводилися. Вплив мікроструктури евтектики на окислення залишається значною мірою невивченим в матеріалах цієї групи.

Більшість досліджень по окисленню було проведено на евтектичному сплаві $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, не дивлячись на те, що він не є SiO_2 утворювачем. Загальна стійкість до окислення була визначена термогравіметричним аналізом в інтервалі температур $912\text{-}1223^\circ\text{C}$ при $P_{\text{O}_2} 3,9 \times 10^4$ Па, як показано на рисунку 1.15.

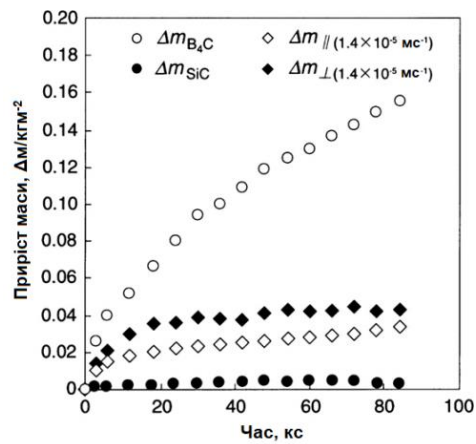


Рисунок 1.14 – Спрямовано закристалізований евтектичний сплав B_4C - SiC при температурі $750\text{ }^{\circ}C$ в середовищі кисню

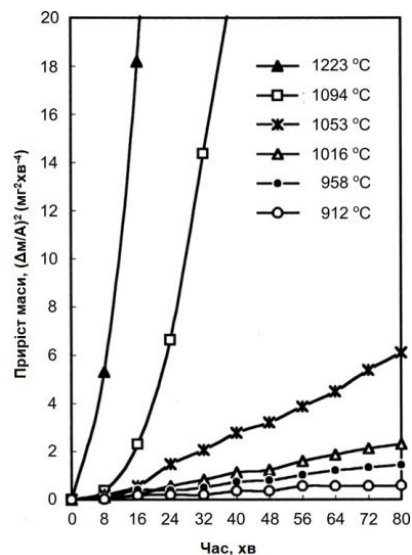


Рисунок 1.15 – Залежність зміни питомої ваги від часу в евтектичному сплаві LaB_6 - ZrB_2 при різних температурах та $P_{O_2} 3,9 \times 10^4$ Па

Впродовж досліджуваного періоду, окислення дотримувалося параболічної поведінки нижче $\sim 1004\text{ }^{\circ}C$, а далі спостерігалось відхилення від параболічної поведінки, а саме: збільшення при збільшенні P_{O_2} [73]. При температурі вище $\sim 1000\text{ }^{\circ}C$ зміна ваги стала непараболічною, а пов'язані з цим дуже великі швидкості окислення пояснюються випаровуванням рідкого B_2O_3 з оксидного шару. Аналіз кінетичних даних у порівнянні з монолітними ZrB_2 і La_2O_3 показав, що швидкість окислення евтектики обмежена дифузією кисню через кристалічну фазу La_2O_3 . Крім того, було виявлено, що збільшення маси

спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ при значенні $P_{\text{O}_2} 3,9 \times 10^4$ Па, температурі 1016°C та 1 години було в ~ 5 разів меншим, ніж у $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, отриманого шляхом змішування порошків евтектичних фракцій та гаряче пресованого, при аналогічній температурі (1000°C), але нижчому P_{O_2} ($2,1 \times 10^4$ Па) [73]. Летючість реакційної фази B_2O_3 , в кінцевому рахунку, заважає використанню цих матеріалів у високотемпературних та окислювальних середовищах.

1.7 Загальні характеристики компонентів системи

1.7.1 Карбід бору

Фазова діаграма системи В-С приведена на рисунку 1.16. У цій системі утворюється карбід B_4C , що має широку концентраційну область гомогенності.

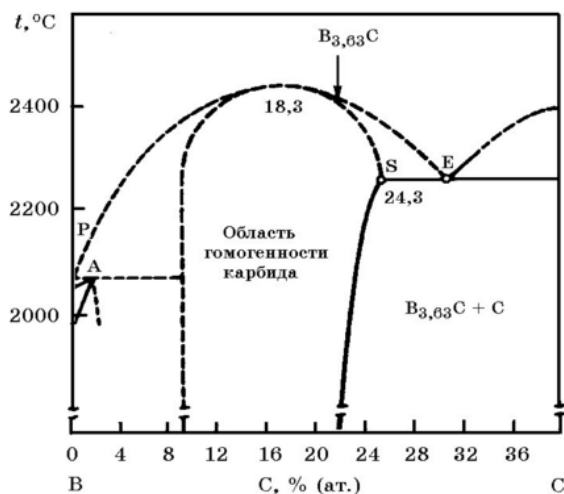
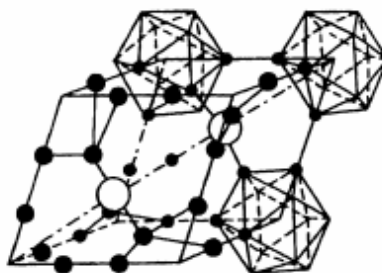


Рисунок 1.16 – Фазова діаграма системи В-С

Карбід бору B_4C (B_{12}C_3) представляє собою чорні кристали. Питома теплота утворення карбіду бору $H = -71,48$ кДж/моль, стандартна ентропія $S = 27,08$ Дж/(моль \times К), що свідчить про його термодинамічну міцність. Температура плавлення карбіду $\text{B}_4\text{C} \sim 2450^\circ\text{C}$ [74].

Карбід бору має ромбоєдричну ґратку з розмірами $a = 0,560$ нм, $c = 1,212$ нм, її каркас утворюють 12 міцних, компактних і ковалентно пов'язаних атомів бору (рис. 1.17). Всередині цього каркаса розташовується лінійна група з трьох пов'язаних між собою атомів вуглецю. Ковалентні зв'язки виникають також між «господарями» і «гостями». В результаті виходить настільки міцна конструкція, що її дуже важко зруйнувати будь-якими впливами. Тому карбід бору і твердий, і міцний, і хімічно невразливий, і термічно стійкий [75].



Світлі кружки – можливе положення атомів вуглецю

Рисунок 1.17 – Елементарна комірка карбіду бору. [76]

Карбід бору третій по твердості матеріал після алмазу і кубічного нітриду бору і найтвердіший з тих матеріалів, для яких організовано багатотоннажне виробництво. Твердість карбіду бору становить, за даними Г. А. Меєрсона і Г. В. Самсонова, які досліджували діаграму стану В-С, 4950 кг/мм^2 (мікротвердість), що дозволяє використовувати порошки карбіду в якості першокласного абразивного матеріалу [77]. Модуль пружності карбіду бору $E=450 \text{ ГПа}$.

Карбід бору є однією з найбільш хімічно стійких речовин. На повітрі він не окислюється до 600°C . Не розчиняється у воді, концентрованих кислотах, але руйнується киплячими розчинами лугів. До 1250°C не взаємодіє з азотом, фосфором і сіркою. Реагує з хлором при 1000°C з утворенням трихлористого бору і вуглецю. Карбід бору є термодинамічно стійкою сполукою.

Теплопровідність карбіду бору становить 121 Вт/(м*К) при 300 °К. Також він являється напівпровідником р-типу [78].

1.7.2 Диборид ніобію

Диборид ніобію – бінарна неорганічна сполука ніобію і бору з формулою NbB_2 . Діаграма стану системи Nb-B приведена на рисунку 1.18.

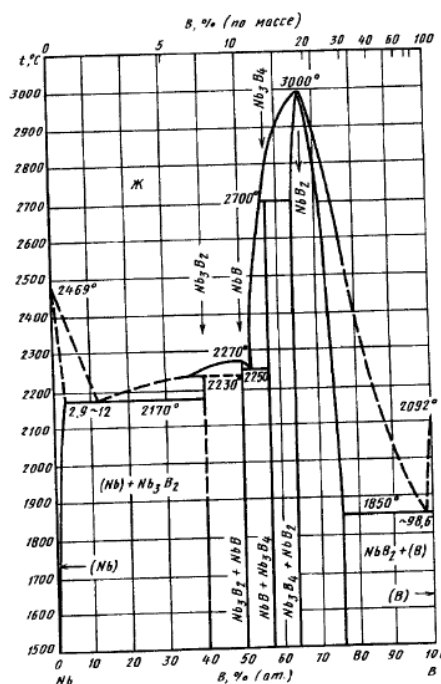


Рисунок 1.18 – Діаграма стану системи Nb-B

Диборид ніобію представляє собою сірі кристали, які не розчинні у воді. Має гексагональну ґратку, просторова група $R \bar{6}/mmm$, параметри комірки $a = 0,3086$ нм, $c = 0,3306$ нм, $Z = 1$ [79].

Окалиностійкість сплавів ніобію з бором невисока. Так сплави, які містять до 40 ат.% В за 5 год., при температурі 900 °С, повністю окислюються. Більш стійкі сплави ті, що містять більше бору і покриваються при нагріванні пухкою оксидною плівкою, яка оберігає сплави від подальшого окислення.

Диборид ніобію NbB_2 розчиняється тільки при кипінні в концентрованих сірчаній і фосфорній кислотах. На холоді стійкий проти дії всіх кислот. У киплячій плавиковій кислоті він більш стійкий, ніж диборид танталу [80].

Окислюється при сильному нагріванні на повітрі [77]. Реакція проходить при температурі 1100-1200 °C: $4\text{NbB}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{B}_2\text{O}_3$.

1.7.3 Карбід кремнію

Карбід кремнію (карборунд) – бінарна неорганічна хімічна сполука кремнію з вуглецем SiC (рис. 1.19).

Найпростішим способом виробництва є спікання кремнезему з вуглецем в графітовій електропечі Ачессона при високій температурі 1600-2500 °C [81]:

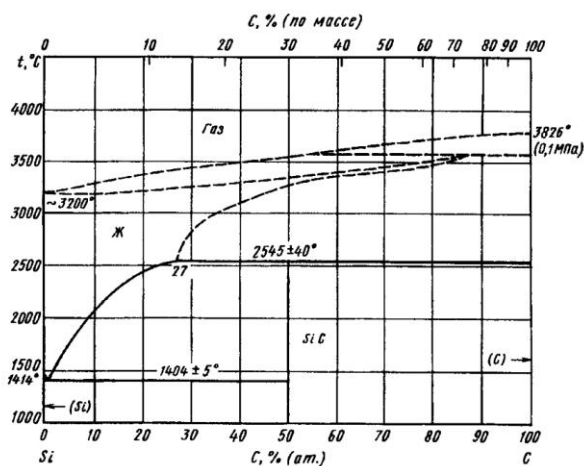
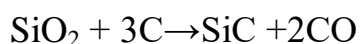
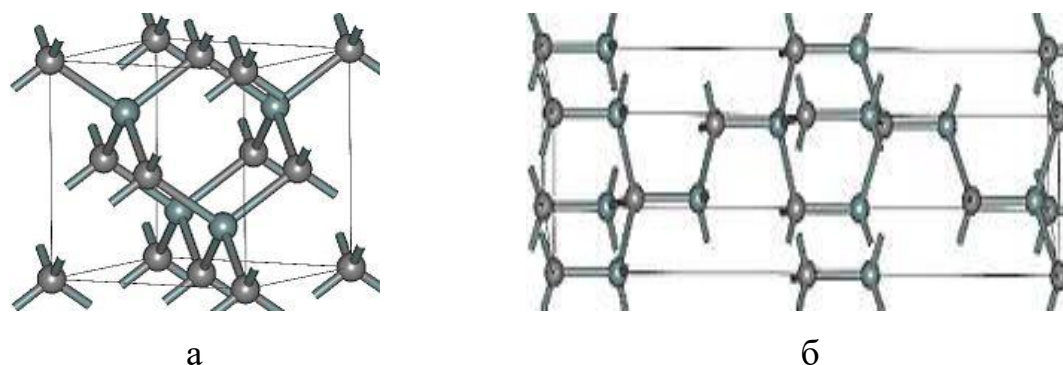


Рисунок 1.19 – Діаграма стану системи Si–C

Рідка фаза має протяжну область концентрацій і сполука SiC утворюється по перитектичній реакції при температурі 2545 °C. В рідині, яка бере участь у реакції, міститься 27 % (ат.) C. Температура евтектики $\text{Si} + \text{SiC}$ становить $1404 \pm 5^\circ\text{C}$, склад евтектичної точки відповідає $0,75 \pm 0,5\%$ (ат.) C.

Карбід кремнію існує в двох модифікаціях: кубічній ($\beta\text{-SiC}$) зі структурою типу сфалериту (рис. 1.20 а), утворюється при температурах нижче 1700 °C, і

(α -SiC) зі структурою типу вюрциту Ця модифікація утворюється при температурі понад 1700 °С, має гексагональну (ромбоєдричну) решітку (рис. 1.20 б) [82]. Поліморфізм SiC характеризується великою кількістю схожих кристалічних структур, названих політипами.



а – (β)3C-SiC; б – (α)6H-SiC

Рисунок 1.20 – Структура основних політипів карбіду кремнію

Відомо приблизно 250 кристалічних форм карбіду кремнію, які розрізняються, як і за кольором, так і за властивостями. Але у всіх є спільні головні якості – це стійкість до взаємодії з більшістю кислот; висока термічна, хімічна та радіаційна стійкість (здатність витримувати температури до 1500 °С), низький коефіцієнт теплового розширення; стійкість до фазових переходів (через які часто відбувається руйнування монокристалів інших речовин).

Щільність матеріалу $\rho = 3,05 \text{ г/см}^3$, має границю міцності на згин $\sigma_{зг} = 320\text{-}350 \text{ МПа}$ та на стиск $\sigma_{ст} = 2300 \text{ МПа}$, модуль пружності 380ГПа, твердість 87-92 HRC, тріщиностійкість в межах $3,5\text{-}4,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, коефіцієнт теплопровідності при 100 °С 140-200 Вт/(м·К), коефіцієнт теплового розширення при 20-1000 °С $3,5\text{-}4,0 \text{ К}^{-1} \cdot 10^{-6}$ [83].

1.7.4 Диборид танталу

Диборид танталу – бінарна неорганічна сполука танталу і бору з формулою TaB_2 . Діаграма стану системи Та-В показана на рисунку 1.21.

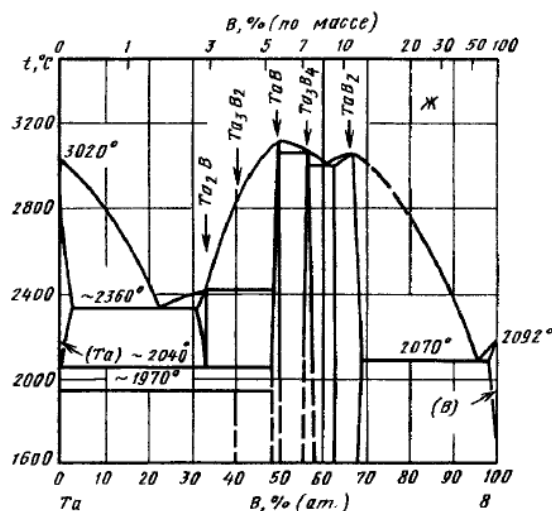


Рисунок 1.21 – Діаграма стану системи Та-В

Диборид танталу TaB_2 – найстійкіший проти дії кислот борид, він не розчиняється ні на холоді, ні при кипінні майже ні в яких мінеральних кислотах; при нагріванні на нього діє тільки концентрована сірчана і фосфорна кислоти і незначно – щавелева. Диборид танталу майже повністю розкладається за 2 год. киплячими сумішами плавикової та азотної кислот, а також сірчаною кислотою з добавками K_2SO_4 або $K_2S_2O_2$ [80].

1.8 Сплавоутворення в системах B_4C-NbB_2 , B_4C-SiC , NbB_2-SiC , B_4C-TaB_2 , TaB_2-SiC

У роботі [40] було досліджено систему B_4C-NbB_2 з 15, 30, 35, 40, 60 і 80 мол. % NbB_2 і представлено фазову діаграму даної системи (рис.1.22), де температура плавлення для евтектичного складу становить $2250 \pm 30 ^\circ C$.

Результати вищезгаданої роботи показують, що спікання при температурі вище 2200 °С і вмістом 35-37% мол. % NbB_2 призводить до утворення евтектичної структури. Було встановлено, що з шести досліджуваних композитів заевтектичний композит з вмістом 60 мас. % NbB_2 має найвищу тріщиностійкість ($7,2 \pm 1,2 \text{ МПа м}^{1/2}$).

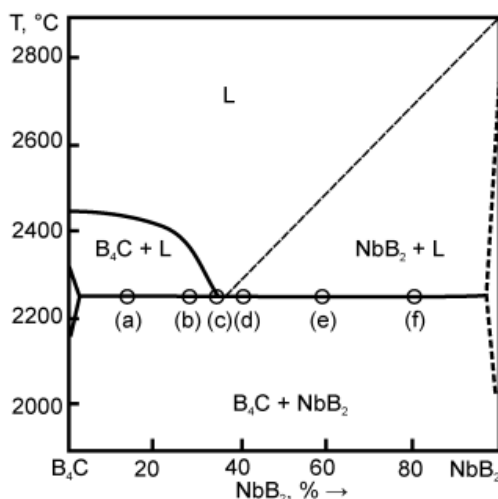


Рисунок 1.22 – Діаграма рівноважного стану системи B_4C - NbB_2 , де (a) - (f) відповідають структурам керамічних композитів з 15, 30, 35, 40, 60 і 80 % (мол.) NbB_2

В роботі [41] було отримано композит B_4C - TaB_2 з 30, 33, 35 і 40 мол. % TaB_2 шляхом високотемпературного іскро-плазмового спікання (2350 °С) і представлено фазову діаграму даної системи (рис.1.23). Евтектичні зерна утворились *in situ* в процесі консолідації. Результати досліджень показали, що іскро-плазмове спікання при температурі вище 2300 приводить до утворення евтектичної структури. Встановлено, що твердість за Вікерсом даної системи досягає 28 ГПа при навантаженні вдавлювання 9,8 Н. Для композитів з 30-35 і 40 мол.% TaB_2 при збільшенні λ від 0,9 мкм до 1,3 мкм спостерігалось збільшення твердості, що пояснюється тим, що твердість дибориду металу контролює твердість заевтектичних композитів.

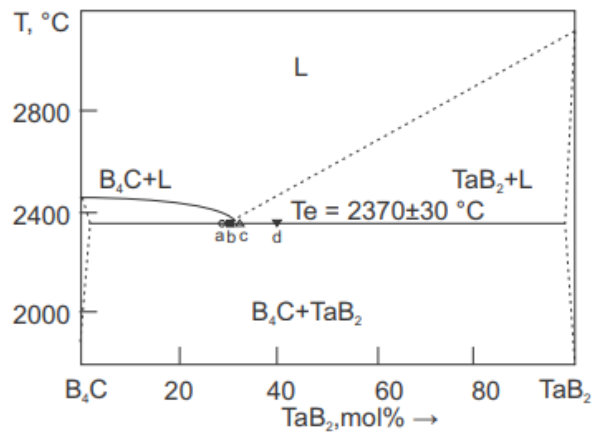


Рисунок 1.23 – Діаграма рівноважного стану системи B_4C - TaB_2 , де (a) - (d) відповідають структурам керамічних композитів з 30, 33, 35, 40 % (мол.) TaB_2

В роботі [21] було досліджено систему евтектичного складу 70 мас. % B_4C -30 мас. % SiC та представлено ліквідус даної системи (рис.1.24). Встановлено, що твердість за Кнупом збільшується зі збільшенням швидкості кристалізації. Мінімальний знос виявлено у композиті зі складом, близьким до евтектичного. При $R \approx 9$ см/год були отримані найбільш зносостійкі зразки.

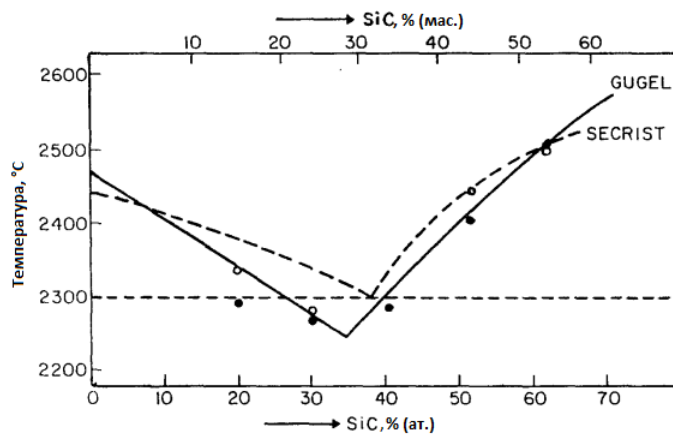
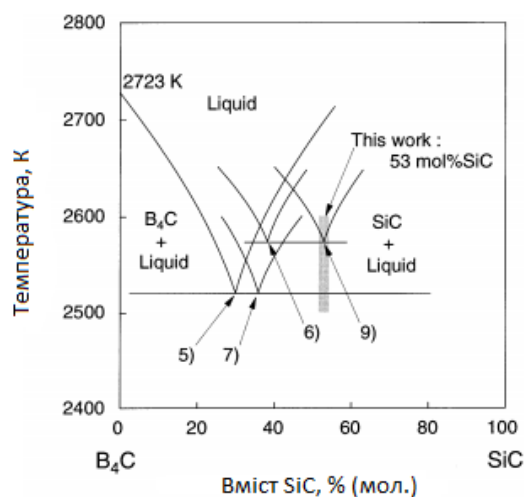


Рисунок 1.24 – Температура ліквідусу в системі B_4C - SiC

В роботі [59] також досліджено систему B_4C - SiC , отриману зонною плавкою (рис.1.25). Евтектичний склад розраховано із об'ємного співвідношення цих двох фаз і становить B_4C -53 мол.% SiC . Відстань між пластинами зменшується зі збільшенням швидкості росту.



5 – P. T. B. Shaffer: Mater. Res. Bull. 4 (1969) 213-219; 6 – D. R. Secrist: J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 127-130; 7 – V. R. Kieffer, E. Gugel, G. Leimer, P. Ettmayer: Ber. Dt. Keram. Ges. 49 (1972) 41-46; 9 – T. Goto, J. Li and T. Hirai: Proc. Int. Conf. Composite Mater. 11, (Gold Coast, Australia, 14th-18th July 1997) pp. II-603-612

Рисунок 1.25 – Псевдо-бінарна фазова діаграма B₄C-SiC

В роботі [84] було досліджено систему SiC-NbB₂, отриману *in situ* шляхом іскро-плазмового спікання. Евтектичний склад у цій системі становить 37-39 об. % NbB₂. В роботі вперше досліджено температурну залежність міцності на згин. Керамічні композити з евтектичною структурою продемонстрували незмінну міцність на рівні 610 ± 25 МПа при кімнатній температурі та при 1600 °C. Подальше підвищення температури випробувань до 1900 °C супроводжувалося невеликим зменшенням міцності. Така поведінка була пов'язана зі збільшенням впливу пластичної деформації на процес руйнування.

Інформацію про сплавоутворення в даній системі та системі TaB₂-SiC не було знайдено.

1.9 Висновки та постановка задач дослідження

Розвиток спрямовано закристалізованих евтектичних боридних та карбідних сплавів почався ще 40 років назад, починаючи з оригінальної роботи Стубікана та його співробітників [21, 22]. Одержання цих сплавів змінювалось від традиційних методів Бріджмена в 1970-х роках до методів лазерної зонної плавки та лазерної поверхневої обробки у 2000-х роках. Вищий термічний градієнт, потужність нагріву та швидкість обробки лазерних технологій дозволяють зменшити структурно-геометричні розміри до 100 нм, де спостерігаються значні покращення властивостей, зокрема твердості. Технології лазерної поверхневої обробки можуть бути корисними для модифікації поверхні або покриттів, однак звичайна обробка типу Бріджмена залишається кращою для отримання великих об'ємних зразків. Кілька досліджень, спрямованих на виготовлення евтектичних порошків (або при застосуванні методів плазмового розпилення або подрібнення з великих евтектичних зразків) та їх подальшої консолідації за допомогою таких методів, як іскро-плазмове спікання, може стати ще одним реальним шляхом для виготовлення великогабаритних деталей. Такі порошкові оброблені зразки зберігають деякі переваги евтектичної мікроструктури, усереднюючи анізотропію макроскопічних властивостей.

Більшість боридних та карбідних спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних сплавів демонструють підвищення твердості на відміну від монолітних складових фаз, які не можуть бути описані простим правилом сумішей. Твердість на вдавлювання цих сплавів залежить від навантаження до навантаження ~ 5 Н і, як правило, збільшується зі зменшенням відстані між пластинами та волокнами, хоча поява заевтектичної мікроструктури при високих швидкостях обробки може зменшити твердість. Спрямовано закристалізований евтектичний сплав $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ має найкращу твердість (33 ГПа) при кімнатній температурі, а його низька щільність може бути корисною для застосування сплаву в якості бронежилета. Також

спрямовано закристалізовані евтектичні сплави на основі карбідів і боридів мають відмінну зносостійкість та термічну стабільність, що може зробити їх потенційними матеріалами для високотемпературних захисних покриттів. Однак слід оцінювати такі властивості, як корозійне розтріскування під напруженням як при кімнатній, так і при високій температурі.

Хоча існують численні дослідження, в яких показано покращення механічних властивостей боридних та карбідних спрямовано закристалізованих евтектик в результаті подрібнення мікроструктури, ці дослідження в значній мірі обмежуються дослідженнями твердості та зносу. Це пов'язано з обмеженими розмірами зразків, отриманих, в більшості, методами спрямованої кристалізації. Однак, деякі дослідження високотемпературної міцності на згин свідчать про те, що боридні і карбідні спрямовано закристалізовані евтектики мають підвищені властивості щонайменше до 1600 °C. Евтектика $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ демонструє найкращі високотемпературні механічні властивості з міцністю на згин 950 ГПа при температурі 1600 °C (найвища температура випробувань, яку досягли). Оскільки більшість боридних спрямовано закристалізованих евтектик зберігають свої механічні властивості до таких високих температур без настання значної пластичної деформації, як це відбувається в оксидних евтектичних сплавах в даному температурному діапазоні, вони можуть виявитися дуже корисними при застосуванні в надвисоких температурах (> 2000 °C), особливо в області застосування космічної техніки, де окислення не є такою проблемою. Для того, щоб боридна та карбідна евтектика була корисною в атмосфері, що містить кисень, при високих температурах, необхідно більш повно оцінити поведінку окислення, оскільки в даний час дуже мало таких досліджень можна знайти в літературі. Для евтектичних сплавів, що містять SiC, легування яких було визнано корисним в боридних та карбідних монолітних та композиційних матеріалах, може бути можливим їх використання в окислювальних середовищах при високих температурах.

Таким чином, боридні та карбідні евтектики являють собою порівняно недостатньо досліджену ділянку кераміки, але демонструють перспективи в

ряді областей застосування. Крім того, внаслідок досягнутого систематичного контролю над розміром мікроструктури вони дають нам нові можливості для контролю властивостей у керамічних композитах. Основні проблеми комерціалізації цих матеріалів значною мірою залежать від масштабованості, тому процеси модифікації поверхні [56, 60] і порошкова евтектична обробка [39, 40] є найбільш перспективним шляхом для реалізації потенційних переваг цього класу матеріалів у найближчій перспективі.

Останнім часом все більше робіт присвячено дослідженню одержання подвійних систем на основі безкисневих тугоплавких сполук (B_4C - TiB_2 , B_4C - ZrB_2 , B_4C - HfB_2 , B_4C - TaB_2 , B_4C - SiC , B_4C - NbB_2 , TiB_2 - SiC , ZrB_2 - SiC , HfB_2 - SiC , тощо) методами гарячого пресування, електророзрядного спікання та, у меншій мірі, спрямованої кристалізації. Такі матеріали показують досить хороші механічні властивості до температур 1600-1800 °C. Проте для вищих температур експлуатації – до 2000 °C і вище – потрібен пошук нових перспективних систем.

Тому в роботі пропонується розробка нових потрійних евтектичних систем на основі безкисневих тугоплавких сполук (B_4C , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , TaB_2 , SiC , NbB_2 , $TiSi_2$ тощо) та одержання на їх основі спрямовано армованих композиційних матеріалів з підвищеними температурами експлуатації (до 2000 °C та вище). За результатами літературного пошуку було виявлено, що недослідженими на даний момент є системи B_4C - NbB_2 - SiC та B_4C - TaB_2 - SiC , які можуть бути перспективними як з точки зору підвищення механічних властивостей, так і з точки зору окисної стійкості завдяки наявності карбіду кремнію.

Таким чином, метою роботи було одержання та дослідження структури і механічних властивостей спрямовано закристалізованих сплавів B_4C - NbB_2 - SiC та B_4C - TaB_2 - SiC .

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

а) пошук і обробка літератури по подвійних і потрійних евтектичних системах за участі B_4C , NbB_2 , SiC та TaB_2 ;

б) уточнення, а в разі необхідності, дослідження діаграм плавкості у системах B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC ;

в) одержання спрямовано закристалізованих сплавів на основі вибраних систем;

г) дослідження структури та фазового складу одержаних композитів;

д) дослідження механічних властивостей одержаних композитів.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика проведення експерименту

Процес виготовлення спрямовано закристалізованих сплавів системи B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC включає в себе дозування порошків, приготування суміші евтектичного складу, пресування стержнів і безтигельну зонну плавку. Технологічна схема одержання сплавів показана на рисунку 2.1.

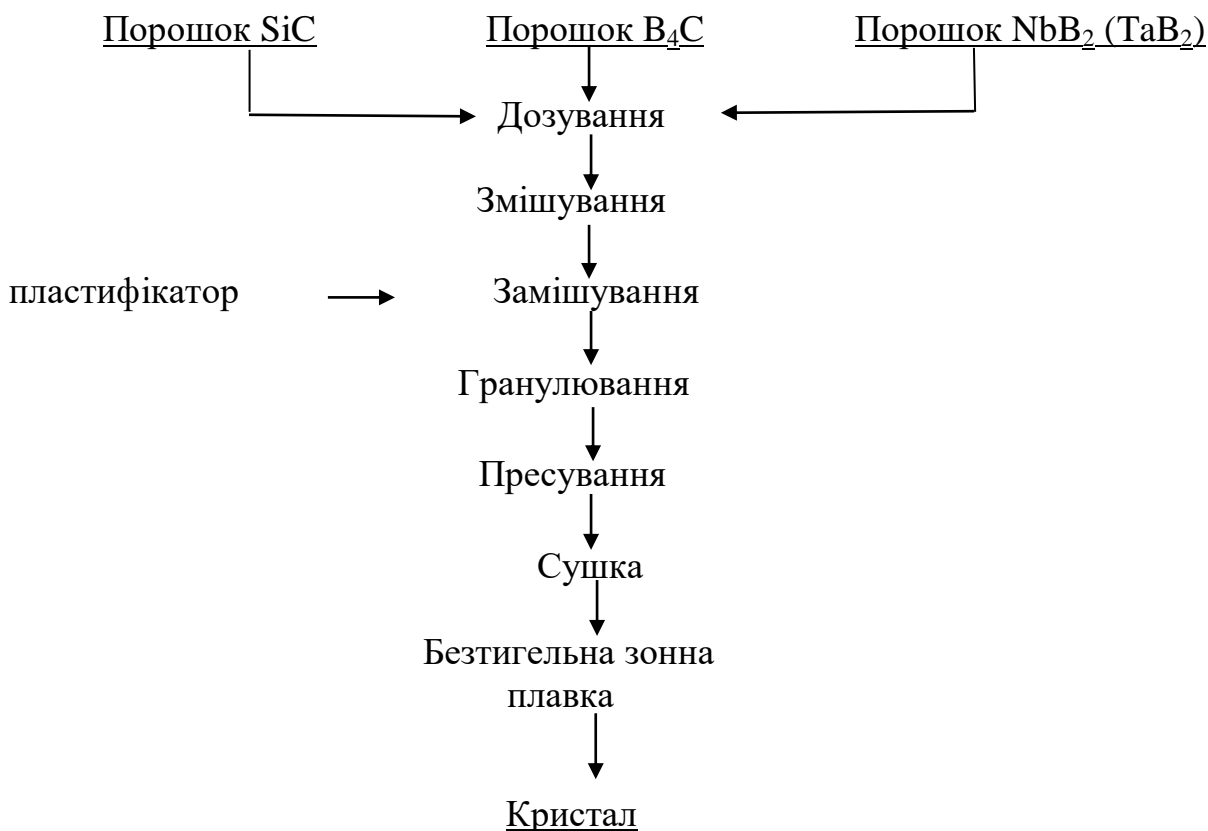


Рисунок 2.1 – Технологічна схема одержання спрямовано закристалізованих сплавів B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC

2.2 Вихідні матеріали

В якості вихідних матеріалів використовували промислові порошки карбіду бору, дибориду ніобію, дибориду танталу та карбіду кремнію з

чистотою близько 98 мас.% з розміром частинок 1-5 мкм. Відсотковий склад компонентів в сумішах та їх щільність представлено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Вміст вихідних компонентів у сумішах

Суміш	Компоненти	Мас. доля, %	Мол.%	Щільність, г/см ³
B ₄ C-NbB ₂ -SiC	B ₄ C	0,26	32	2,52
	NbB ₂	0,51	30	6,97
	SiC	0,23	38	3,21
B ₄ C-TaB ₂ -SiC	B ₄ C	0,17	27	2,52
	TaB ₂	0,61	26	12,38
	SiC	0,22	47	3,21

2.2.1 Визначення евтектичного складу сплаву

Відомо, що за допомогою спрямованої кристалізації можна визначити точний склад евтектичного сплаву [85]. Для цього потрібно приготувати зразок з наближеним до евтектичного складом, піддати його спрямованій кристалізації, і кількісним металографічним аналізом по характерних евтектичних ділянках у кінцевій частині вирощеного кристалу визначити точний вміст компонентів у евтектиці.

В трикомпонентній системі склад сплавів, структурних складових та фаз визначається за допомогою рівностороннього трикутника, який називають концентраційним трикутником. Температура в даному випадку відкладається по осі, яка є перпендикулярною до площини концентраційного трикутника. Таким чином, для зображення потрібної системи застосовують просторову модель, що представляє собою тригранну призму (рис. 2.2) [86]. Існують й інші способи зображення потрібної системи, але в нашій роботі було використано саме такий метод.

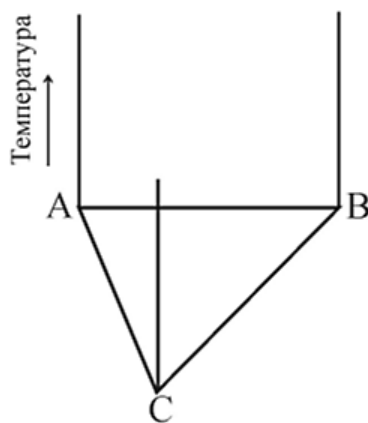


Рисунок 2.2 – Просторове зображення трикомпонентної системи

Для визначення хімічного складу точки, що знаходиться всередині концентраційного трикутника, існує декілька способів. Найпростішим є спосіб, коли з фігуративної точки X , склад якої необхідно визначити, на будь-яку зі сторін трикутника проводять лінії паралельні сторонам концентраційного трикутника (рис. 2.3). Обрана для визначення хімічного складу сторона розбивається на три відрізки, відповідних концентрації компонентів A , B і C в точці X .

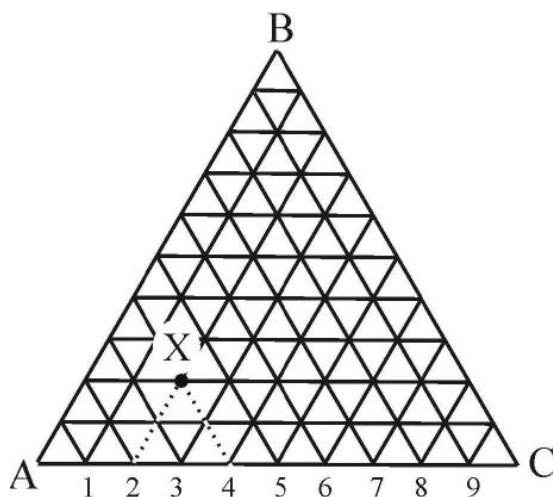


Рисунок 2.3 – Кількісне визначення хімічного складу в точці X

На першому етапі виготовляли зразки V_4C-NbB_2-SiC та V_4C-TaB_2-SiC з наближеним до евтектичного складом. Інформація по евтектичному складу у даних квазіпотрійних системах була взята, по-перше, зі статті Орданяна зі

співробітниками [87], яка була опублікована у 2017 році, і в якій були приведені результати розрахункових експериментів. Також, в якості альтернативного підходу, нами були опрацьовані діаграми плавкості квазіподвійних систем $\text{B}_4\text{C}-\text{NbB}_2$, NbB_2-SiC , $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}$, $\text{B}_4\text{C}-\text{TaB}_2$, TaB_2-SiC [40, 41, 21, 59, 84] та за допомогою геометричної побудови наближено визначено орієнтовні склади потрійних евтектик у квазіпотрійних системах $\text{B}_4\text{C}-\text{NbB}_2-\text{SiC}$ та $\text{B}_4\text{C}-\text{TaB}_2-\text{SiC}$.

Таким чином, із вищесказаного був отриманий наступний приблизний склад сплавів (рис. 2.4): $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ та $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$. Отриманий склад дуже схожий на склад, отриманий Орданьяном та ін. [87]: $33\text{B}_4\text{C}-29\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ та $33\text{B}_4\text{C}-25,5\text{TaB}_2-41,5\text{SiC}$.

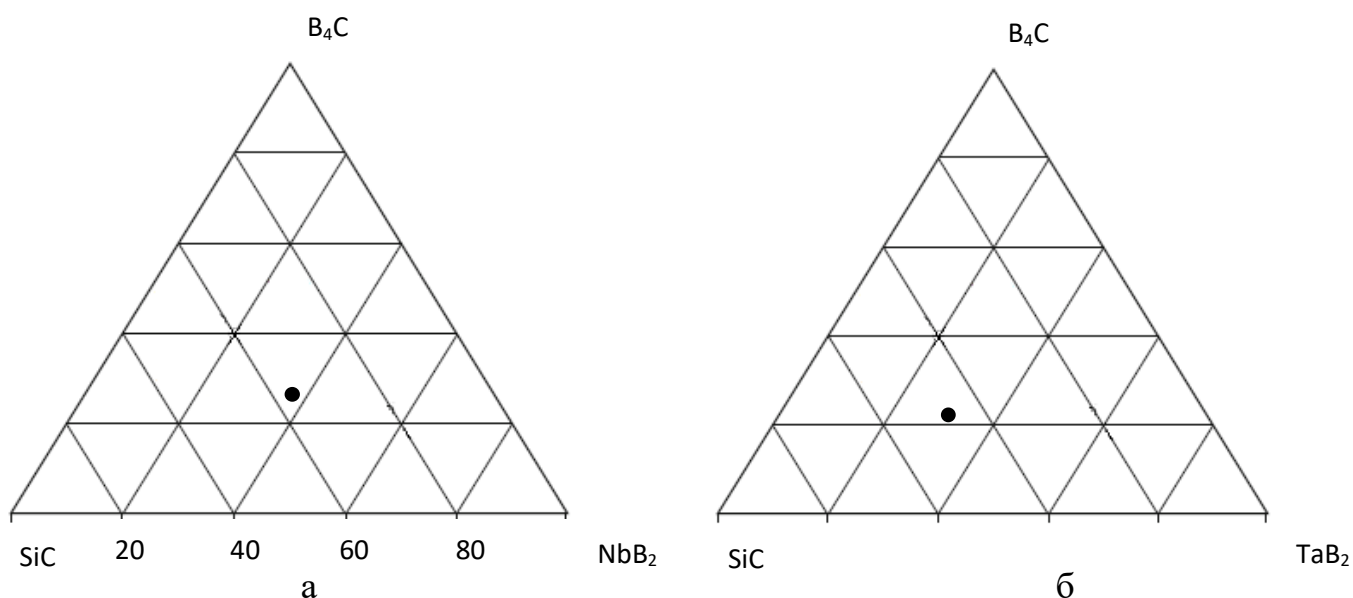


Рисунок 2.4 – Наближено визначений експериментально евтектичний склад у системі $\text{B}_4\text{C}-\text{NbB}_2-\text{SiC}$ (а) та $\text{B}_4\text{C}-\text{TaB}_2-\text{SiC}$ (б)

Сплави визначених складів були одержані плавленням в установці «Кристал 206», після чого вони розрізались і аналізувалась їх мікроструктура і фазовий склад.

2.3 Одержання заготовок для вирощування кристалів

Дозування порошків проводилось на лабораторних терезах, змішування на лабораторних ситах. В якості пластифікатору вводився полівініловий спирт. Він додається у вигляді 2,5 % -го водного розчину в кількості 20 мл на 100 г суміші. Змішування проводилося протиранням через сито (40 мкм) десять разів. Потім проводили грануляцію десятикратним протиранням через сито з розміром комірок 50 мкм. Розрахунок кількості порошку необхідної для пресування однієї заготовки проводився за формулою:

$$G = V \cdot \rho_k \cdot (1 - \Pi) \cdot K, \quad (2.1)$$

де G – маса порошку, г;

V – об'єм пресовки, см^3 ;

ρ_k – густина компактного матеріалу, г/см^3 ;

Π – пористість пресовки, що дорівнює 50 %;

K – коефіцієнт, що дорівнює 1,01.

Об'єм пресовки визначається за формулою:

$$V = \pi h d^2 / 4 \quad (2.2)$$

де d – діаметр пресовки, см;

h – довжина пресовки, см.

Результати розрахунків приведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Розрахунок навісок суміші B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC

Суміш	Вага B_4C , г	Вага NbB_2 , TaB_2 г	Вага SiC , г
B_4C-NbB_2-SiC	0,35	0,7	0,31
B_4C-TaB_2-SiC	0,24	0,87	0,31

Пресування стержнів довжиною 145 мм і діаметром 10 мм здійснювали на гідравлічному пресі в розбірній прес-формі при тиску 100 МПа. Пресуванням до упору були одержані заготовки з середньою пористістю 40-42 %. Після пресування стержні маломіцні, і тому потребують обережного поводження з ними. Вони розміщуються на скляних пластинках, які кладуться на металеві пластини товщиною 3-4 мм і завантажуються у вакуумну шафу. Сушка використовується для видалення вологи із заготовок, а також підвищення їх міцності за рахунок полімеризації пластифікатору. Сушка стержнів проводилась при температурі 100 °C на протязі 10 годин у вакуумній сушильній шафі.

2.4 Одержання кристалів спрямовано закристалізованих сплавів систем B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC способом безтигельної зонної плавки

Вирощування кристалів здійснювалося способом безтигельної зонної плавки на установці "Кристал-206" (рис. 2.5). Ця індукційна установка призначена для вирощування високочистих монокристалів кремнію. Для вирощування монокристалів з карбиду бору і його сплавів була змінена конструкція індуктора, що дало можливість одержувати високу щільність магнітних ліній на одиницю об'єму матеріалу і розігрівати його до температури плавлення. Швидкість кристалізації зразків становила: 1, 2, 3 мм/хв.

Одержані неспечені стержні закріплюються в затискач нижнього штоку установки "Кристал-206" в робочій камері пічного блоку. У затискач верхнього штока закріплюється затравка. Обидва затискачі мають цангову конструкцію і виконуються з нержавіючої сталі.

Після закріплення стержня камера герметизується і вакуумується до 10^{-3} Па. Плавку проводять в атмосфері інертного газу (гелію), що перешкоджає інтенсивному випаровуванню сплаву при температурі плавлення. Випаровування домішок і самого розплавленого матеріалу може привести до спалахування розрядів у камері. Для перешкодження цьому камера заповнюється гелієм.



Рисунок 2.5 – Установка "Кристал-206"

В якості затравок для вирощування кристалів спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC використовували полікристалічні заготовки цих систем. Це дає змогу не вводити в зону розплаву додаткових домішок.

Після появи розплавленої зони включається рух зразка і він рухається з встановленою швидкістю відносно індуктора. Температура кристалізації контролювалась за допомогою пірометра "Промінь". Одержані кристали розрізались на електроерозійному станку в повздовжньому та поперечному напрямках. Поверхні вирізаних частин стержнів шліфувались, полірувались і

вивчались металографічно з допомогою оптичного мікроскопу “NEOFOT-21” (рис. 2.6) та растрового мікроскопу Selmi РЭМ-106И.

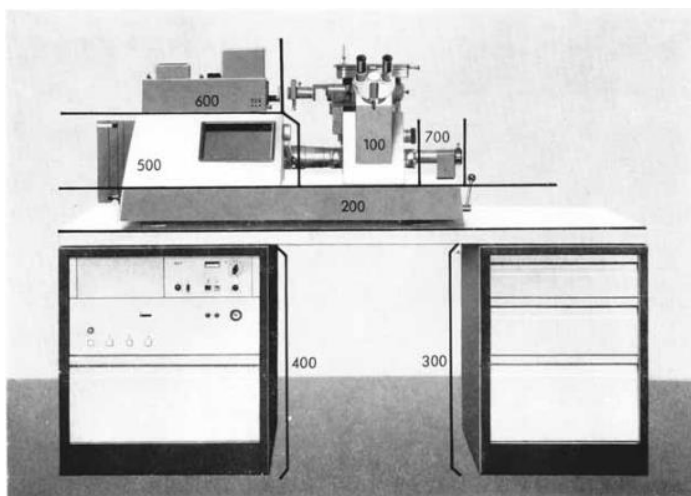
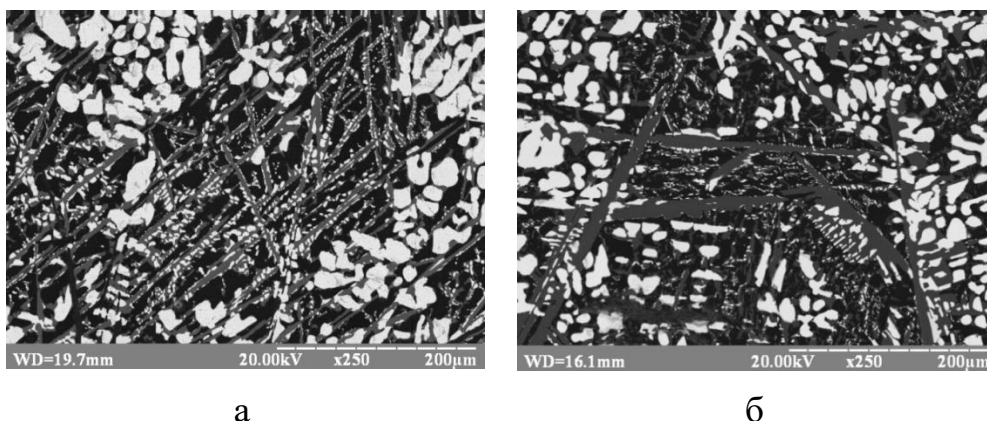


Рисунок 2.6 – Оптичний мікроскоп “NEOFOT-21”

2.5 Металографічні дослідження спрямовано закристалізованих сплавів систем $\text{V}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$ та $\text{V}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$

Для проведення металографічних досліджень зразки були запресовані у порошок бакеліту. Дослідження проводилось на поздовжньому та поперечному перерізі. Шліф виготовляли на шліфувальному верстаті за допомогою шліфувального паперу з зернистістю P180, P320, P600, P800, P1200, P2500. Папір змінюють на інший з меншою зернистістю по мірі виготовлення шліфа. Завершальним етапом було полірування зразків діамантовою суспензією з розміром частинок 3 мкм і 1 мкм.

Мікроструктура спрямовано закристалізованих сплавів систем $\text{V}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$ та $\text{V}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$ досліджувалась за допомогою растрового електронного мікроскопа Selmi РЭМ-106И (рис. 2.7).

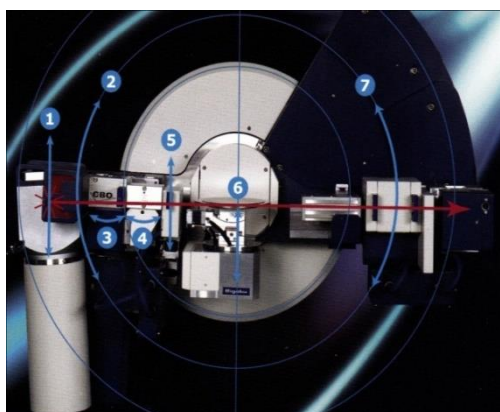


а – мікроструктура B_4C-NbB_2-SiC ; б – мікроструктура B_4C-TaB_2-SiC

Рисунок 2.7 – Мікроструктура спрямовано закристалізованих сплавів систем B_4C-NbB_2-SiC та B_4C-TaB_2-SiC

2.6 Рентгенофазовий аналіз

Для дослідження фазового складу сплавів було проведено рентгенофазовий аналіз. Поверхня зразків була попередньо вирівняна на алмазному кругу. Дослідження фазового складу сплавів проводились на установці Rigaku Ultima IV для сплавів досліджуваних складів. Схема камери установки Rigaku Ultima IV показана на рисунку 2.8.



1 – висота джерела; 2 – кут джерела; 3 – поперечна оптична балка; 4 – кристалооптика; 5 – висота прорізу; 6 – поверхня зразка; 7 – кут ходу детектора

Рисунок 2.8 – Схема установки Rigaku Ultima IV

Фазовим аналізом називається встановлення наявності фаз в досліджуваному зразку, їх ідентифікація (якісний аналіз) та визначення відносного вмісту фаз (кількісний аналіз) [88].

Якісний рентгенівський фазовий аналіз будується на наступних принципах:

- кожна кристалічна речовина характеризується своїм, цілком індивідуальним дифракційним спектром;
- суміш речовин дає спектр, що є суперпозицією спектрів цих окремих речовин.

Виміряні відносні інтенсивності ліній і визначені по рентгенограмі міжплощинні відстані називаються рентгенівською характеристикою речовини. Найінтенсивніші лінії даної речовини називають реперними. Вони зникають на рентгенограмі останніми, якщо вміст даної фази в зразку зменшується. За реперними лініями зазвичай і виявляють фази. Мінімальна кількість речовини, при якому ще помітні реперні лінії, визначає чутливість фазового аналізу.

Чим вище симетрія кристалічної структури фази, тим вища інтенсивність ліній на рентгенограмі і чутливість аналізу. Для кубічних ґраток множник повторюваності може досягати максимального значення ($M_{hkl} = 48$). Тому фази з такою ґраткою можна виявити при порівняно малому її співвідношенні.

Інтенсивність розсіяних рентгенівських променів тим вище, чим більше атомний номер розсіюючого елементу. Тому фазу з великими атомними номерами вхідних в неї елементів можна виявити при малому її вмісті в суміші з фазами, що складаються з легких елементів, які мають до того ж низькі коефіцієнти поглинання. Навпаки, фазу з малим атомним номером (з низькою розсіюючою здатністю) в суміші з сильно поглинаючими фазами (що складаються з важких елементів) можна виявити лише при порівняно великому вмісті. Так, в суміші вольфраму ($Z = 74$) з міддю ($Z = 29$) лінії вольфраму виявляються при його мінімальному вмісті близько 0,1%, а лінії міді – не менше 1% [88].

Чутливість методу залежить також від факторів, які викликають розширення рентгенівських ліній. Розмиті лінії виявити складніше, ніж різкі, тому наявність мікровикривлень або дисперсних кристалів (менше 0,1 мкм) знижує чутливість. Погіршує чутливість також грубозернистість зразка, що приводить до точкової будови ліній рентгенограми і, призводить, до зниження точності виміру відстаней між лініями. Обертанням зразка іноді вдається позбутися від пунктирних ліній.

В залежності від того, які з перерахованих факторів діють в більшій чи меншій мірі в кожному конкретному випадку, чутливість рентгенівського фазового аналізу для різних зразків може складати величину від десятих часток до десятка відсотків.

Рівень фону на рентгенограмі або дифрактограмах можна зменшити оптимальним підбором напруги на рентгенівській трубці. Так, для трубки з мідним анодом оптимальне напруга становить 25-30 кВ, для хромового анода — 25 кВ.

Чутливість методу також підвищується при правильному приготуванні зразка. Перед зйомкою доцільно проводити хімічне очищення аналізованих порошків від забруднень. При зйомці шліфів із сталей або сплавів хімічне або електрохімічне травлення дозволяє збагатити поверхню зразка карбідами або інтерметалідами, так як при відповідному підборі протравлювача розчиняється матриця і залишаються частки обумовленої фази [88].

Якщо об'ємна частка аналізованої фази знаходиться на кордоні або нижче чутливості методу, цю фазу необхідно виділити із зразка, розчиняючи основу сплаву. Найбільш часто використовують анодне розчинення (зразок служить анодом) в електроліті, котрий підбирають так, щоб, розчиняючи матрицю, він у той же час не реагував з аналізованою фазою. Анодне розчинення використовують, зокрема, при аналізі неметалічних включень у сталях, де їх об'ємна частка завжди велика.

Якщо зразок однофазний, то визначення цієї фази представляє просту задачу. Складність визначення зростає зі збільшенням числа хімічних з'єднань, складових зразка.

У процесі розшифровки рентгенограм можна виділити шість основних етапів: первинна обробка рентгенограми, ідентифікація речовин, визначення сингонії кристала та індексування рентгенограми, розрахунок та уточнення параметрів елементарної комірки, перевірка правильності розрахунків, визначення типу ґратки Браве.

Так як майже немає двох кристалічних речовин, які мали б однакову в усіх відношеннях кристалічну структуру, то рентгенограми майже однозначно характеризують дану речовину і ніяку іншу. У суміші декількох речовин кожна з них дає свою картину рентгенівської дифракції незалежно від інших. Отримана рентгенограма суміші являє собою суму ряду рентгенограм, які вийшли б, якби на одну і ту ж плівку по черзі знімали кожен речовину окремо. При проведенні рентгенофазового аналізу якісний хімічний склад досліджуваної речовини відомий чи можна зробити припущення про нього. Виходячи з хімічного складу зразка, можна скласти список кристалічних фаз, які можуть бути присутніми в досліджуваній речовині, або список систем, до яких такі фази можуть відноситися.

2.7 Хімічний аналіз

Хімічний аналіз проводився за допомогою енергодисперсійної приставки скануючого електронного мікроскопа Selmi РЭМ-106И. Фази на мікроструктурі (рис. 2.9) ідентифікувались на наявність елементів, з яких вони складаються, а також проводилося визначення кількості кожного елемента як окремо в кожній фазі (точковий аналіз), так і по площині матеріалу.

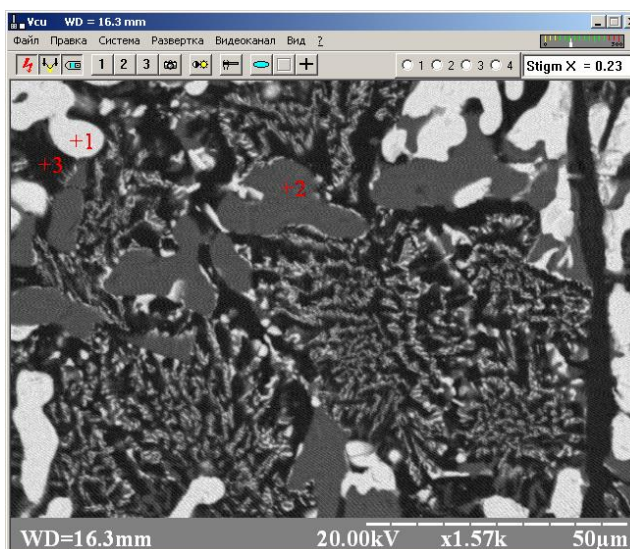


Рисунок 2.9 – Ділянка мікроструктури сплаву V_4C-NbB_2-SiC , на якій проводився хімічний аналіз

2.8 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості спрямовано закристалізованих сплавів систем V_4C-NbB_2-SiC та V_4C-TaB_2-SiC

Для дослідження мікротвердості зразки були запресовані у порошок бакеліту. Після цього зразки шліфувалися за допомогою шліфувального паперу з зернистістю P180, P320, P600, P800, P1200, P2500. Завершальним етапом було полірування зразків діамантовою суспензією з розміром частинок 3 мкм і 1 мкм.

Значення мікротвердості та тріщиностійкості спрямовано закристалізованих сплавів систем V_4C-NbB_2-SiC та V_4C-TaB_2-SiC визначали за допомогою мікротвердоміра MHV-1000 та оптичного мікроскопу Neophot 21. Навантаження на зразок складало 9,807 Н. Час витримки становив 10 с.

При випробуванні на мікротвердість числовим значенням результатів вимірювань є відношення навантаження P на бокову поверхню F відбитка у розрахунку, що кути відбитка такі ж, як і у самої піраміди:

$$H\mu = \frac{P}{F} = \frac{P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1,854 \cdot P}{d^2}, \quad (2.3)$$

де α – кут при вершині алмазної піраміди.

Тріщиностійкість спрямовано закристалізованих сплавів вимірювалась за методикою мікроіндентування, що характеризується меншим впливом структурної неоднорідності і розраховувалась за формулою:

$$K_{lc} = \frac{0.075 \cdot P}{c^{1.5}}, \quad (2.4)$$

де P – навантаження на індентор;

c – половина довжини тріщини, що проходить через відбиток піраміди.

2.9. Випробування на триточковий згин сплавів

Міцність на згин вимірювалась триточковим випробуванням з використанням установки Deben Microtester з максимальним навантаженням 500 Н. Експерименти проводилися на повітрі при кімнатній температурі зі швидкістю навантаження 0,5 мм/хв. Нижче приведена схема навантаження зразків, яка використовувалась при дослідженні (рис. 2.10).

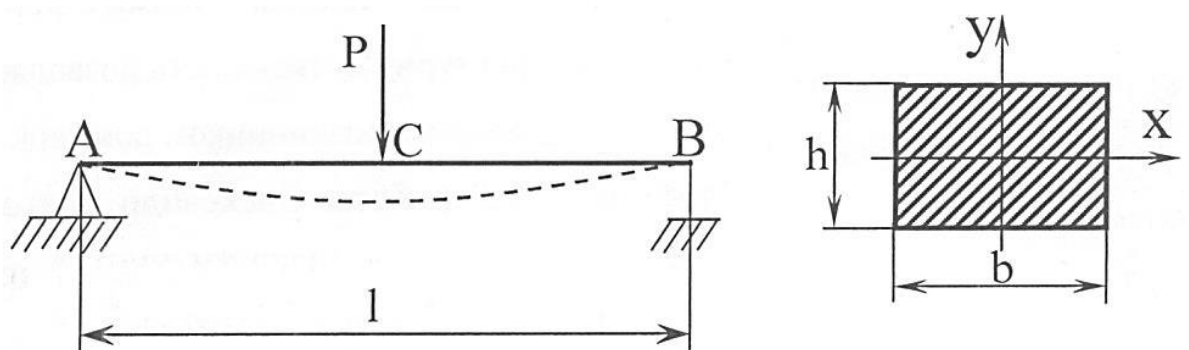


Рисунок 2.10 – Схема навантаження балки для визначення модуля пружності при статичному згинанні

Міцність на згин визначали за допомогою рівняння:

$$\sigma_u = \frac{3Pl}{2bh^2}, \quad (2.5)$$

де P – осьове навантаження;

l – довжина опори;

b – товщина зразка;

h – висота зразка.

Модуль пружності визначали за формулою:

$$E = \frac{\Delta F l^3}{4bh^3 \Delta e}, \quad (2.6)$$

де ΔF – зміна зусилля;

l – відстань між опорами балки;

b – товщина балки;

h – висота балки;

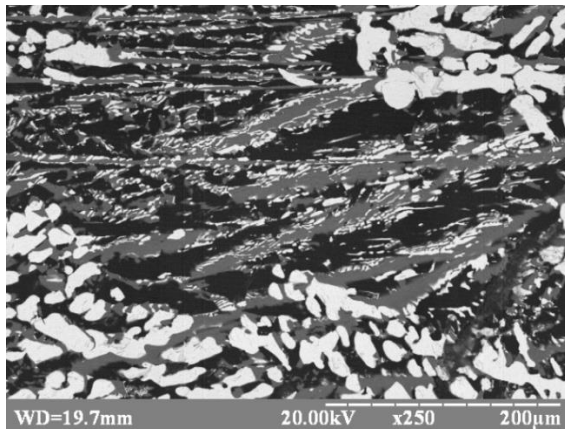
Δe – зміна деформації між двома точками.

З РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

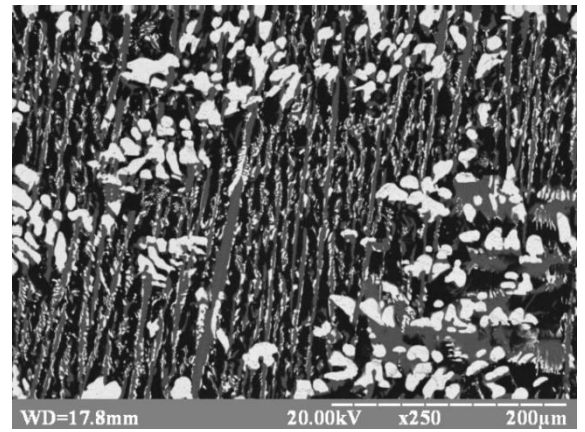
3.1 Дослідження структури композитів

Дослідження мікроструктури плавлених композитів систем $32\text{B}_4\text{C}$ - 30NbB_2 - 38SiC (мол. %) в площинах поздовжнього (рис. 3.1) та поперечного (рис. 3.2) по відношенню до напрямку вирощування перерізів, які були отримані методом безтигельної зонної плавки при різних швидкостях кристалізації, показали наявність крупнозернистої двофазної евтектики NbB_2 - SiC , дрібнозернистої трифазної евтектики B_4C - NbB_2 - SiC та великих дендритів SiC . Мікроструктури композитів представляють собою матрицю з карбіду бору темно-сірого кольору з включеннями карбіду кремнію сірого кольору і світлих фаз дибориду ніобію (рис. 3.1-3.2) різної дисперсності. На структурах добре спостерігаються досить крупні зерна (до 20 мкм) як карбіду кремнію, так і дибориду ніобію, між якими знаходиться більш дрібнозерниста евтектична мікроструктура (рис. 3.1-3.2). У сплаві $32\text{B}_4\text{C}$ - 30NbB_2 - 38SiC розмір зерен фази NbB_2 змінюється від 20 до 10 мкм, розмір зерен фази SiC – від 15 до 6 мкм (рис. 3.3).

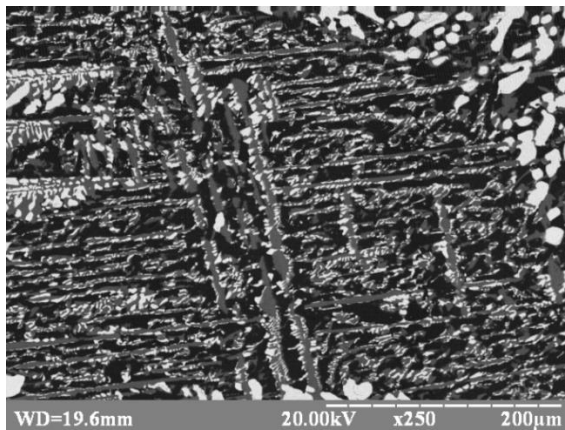
Згідно морфології і температури плавлення компонентів спочатку повинні кристалізуватися фази великих дендритів SiC , потім двофазна евтектика (NbB_2 - SiC) і нарешті трифазна евтектика (B_4C - NbB_2 - SiC). Подібні структури спостерігалися в роботі [89] при вивченні потрійної діаграми B_4C - HfB_2 - SiC . Утворення такої кількості структур може пояснюватися наявністю монотектичного перетворення з розшаруванням в рідкій фазі при кристалізації [90].



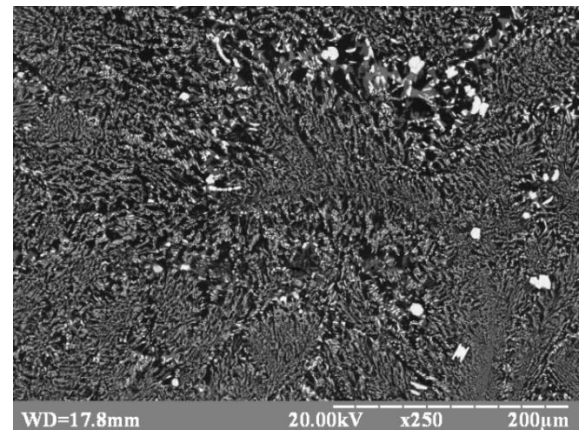
а



б



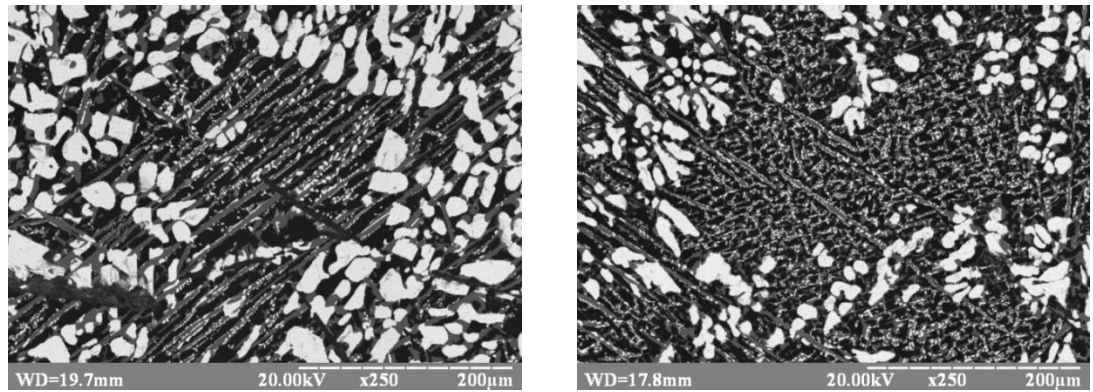
в



г

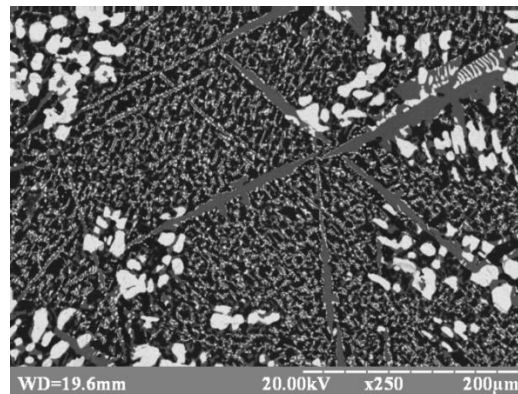
а – 1 мм/хв.; б – 2 мм/хв.; в – 3 мм/хв.; г – в умовах швидкої кристалізації,
«крапля»

Рисунок 3.1 – Мікроструктура композиту B_4C-NbB_2-SiC при різних швидкостях кристалізації в поздовжньому по відношенню до напрямку вирощування перерізі



а

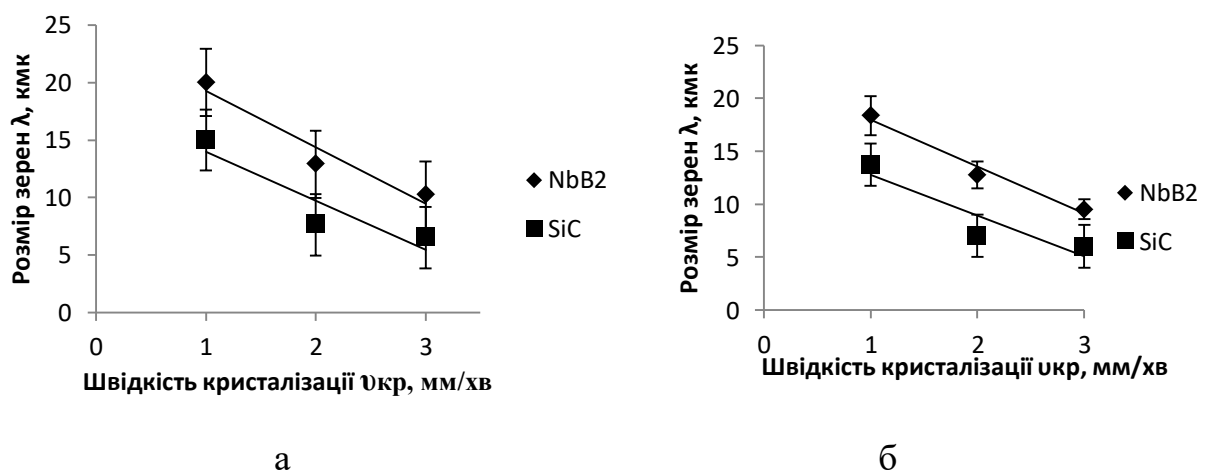
б



в

а – 1 мм/хв.; б – 2 мм/хв.; в – 3 мм/хв.

Рисунок 3.2 – Мікроструктура композиту B_4C-NbB_2-SiC при різних швидкостях кристалізації в поперечному перерізі

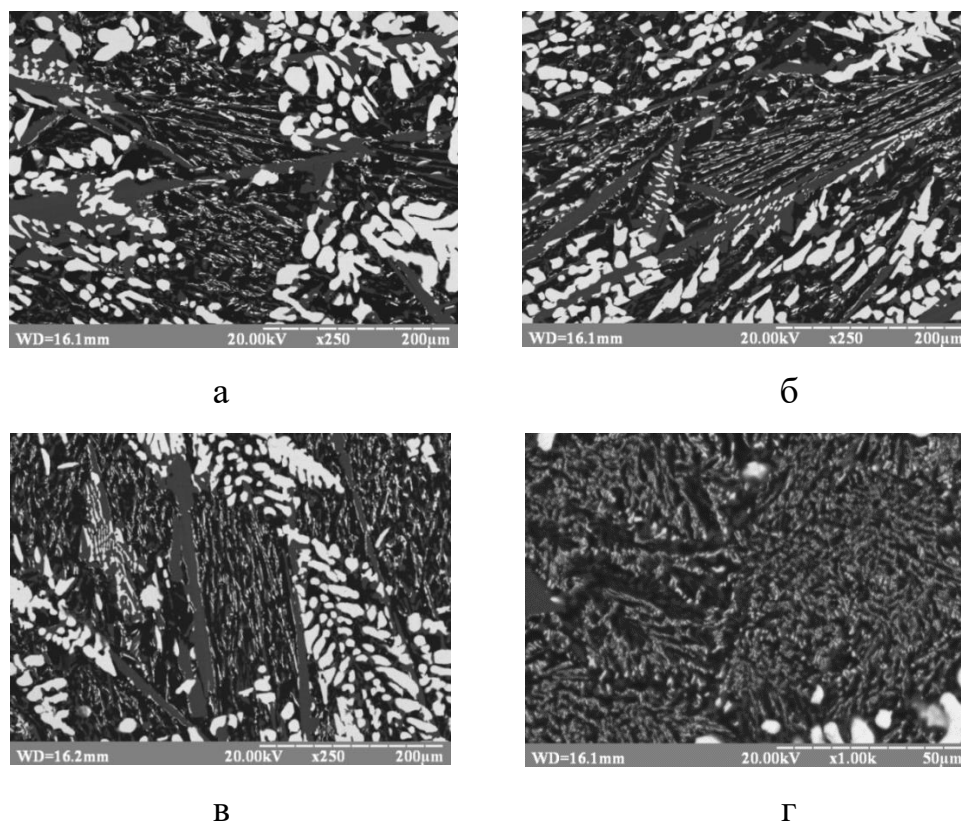


а – поздовжній переріз; б – поперечний переріз

Рисунок 3.3 – Залежність розміру включень крупних зерен композиту B_4C-NbB_2-SiC від швидкості кристалізації

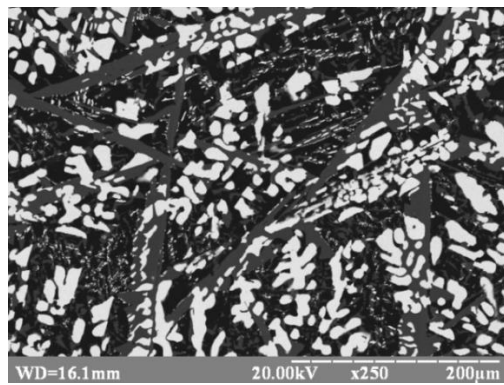
Структура композиту $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$ (мол. %) в поздовжньому (рис.3.4) та поперечному (рис. 3.5) до напрямку вирощування перерізі, отриманого при різних швидкостях кристалізації, характеризується наявністю великої кількості крупнозернистої двофазної евтектики $\text{TaB}_2\text{-SiC}$, хаотично розташованих великих дендритів SiC та дрібнозернистої трифазної евтектики $\text{B}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$, яка розташована в невеликій кількості нерівномірно по всьому об'єму зразків (рис. 3.4-3.5). На мікроструктурі матрицею є карбід бору темно-сірого кольору з включеннями карбіду кремнію сірого кольору і світлих фаз дибориду танталу. Відповідно до температури плавлення компонентів в першу чергу повинні кристалізуватися дендрити SiC , далі ділянки двофазної евтектики $\text{TaB}_2\text{-SiC}$ і в останню чергу – ділянки трифазної евтектики $\text{B}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$.

У сплаві $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$ розмір зерен фази TaB_2 змінюється в межах 18-10 мкм, а розмір зерен фази SiC – від 15 до 8 мкм (рис. 3.6).

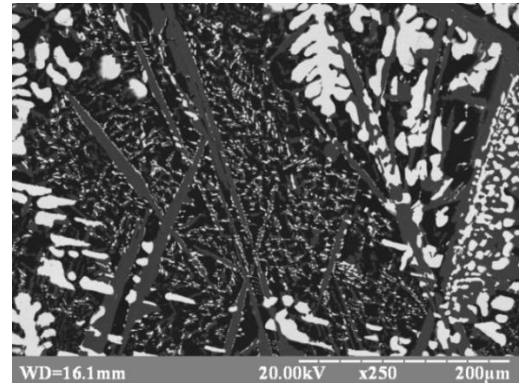


а – 1 мм/хв.; б – 2 мм/хв.; в – 3 мм/хв.; г – «крапля»

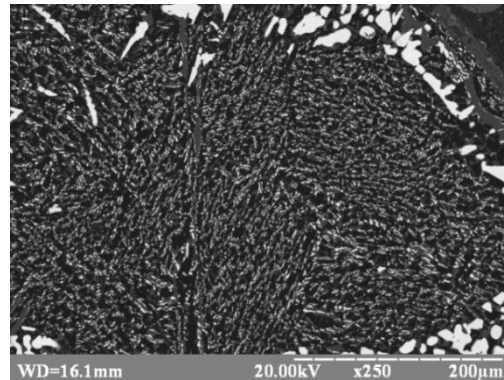
Рисунок 3.4 – Мікроструктура композиту $\text{B}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$ в поздовжньому перерізі



а



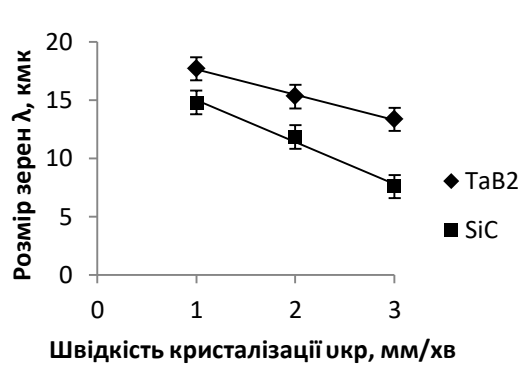
б



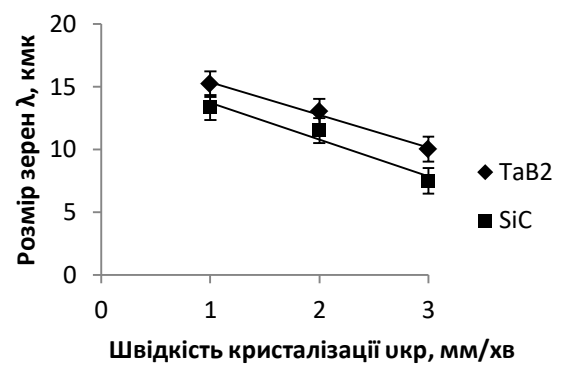
в

а – 1 мм/хв.; б – 2 мм/хв.; в – 3 мм/хв.

Рисунок 3.5 – Мікроструктура композиту B_4C-TaB_2-SiC в поперечному перерізі



а

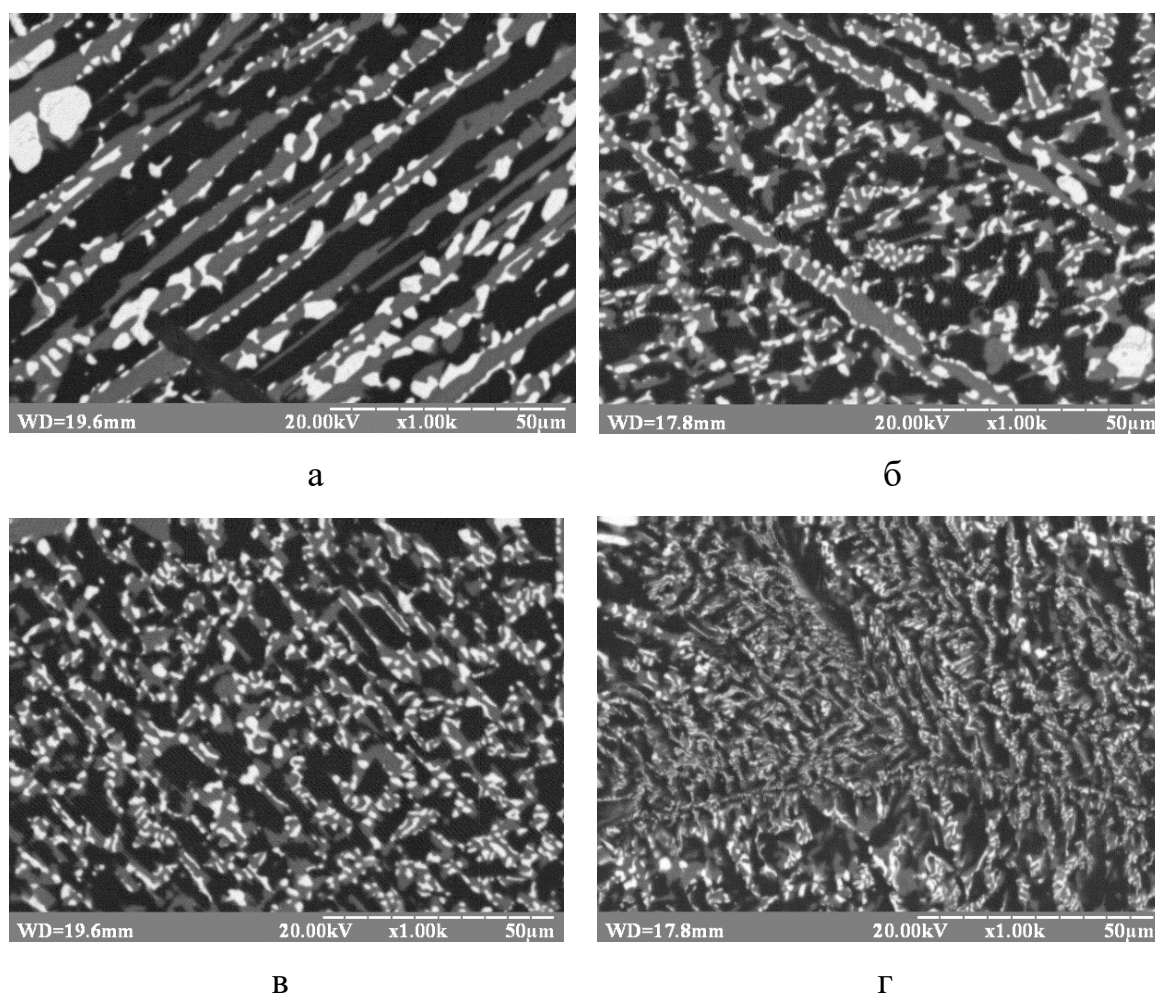


б

а – поздовжній переріз; б – поперечний переріз

Рисунок 3.6 – Залежність розміру включень крупних зерен композиту B_4C-TaB_2-SiC від швидкості кристалізації

Дослідження ділянок з трифазною евтектичною структурою композитів B_4C-NbB_2-SiC (рис. 3.7), отриманих при різних швидкостях кристалізації показало, що вони мають пластинчасту або ламелярну структуру, що складається з матриці карбіду бору (B_4C – темна фаза) з рівномірно розподіленими включеннями карбіду кремнію (SiC – світло-сіра фаза) та дибориду ніобію (NbB_2 – світла фаза). Причому, включення диборидів утворюються як правило у області включень карбіду кремнію.

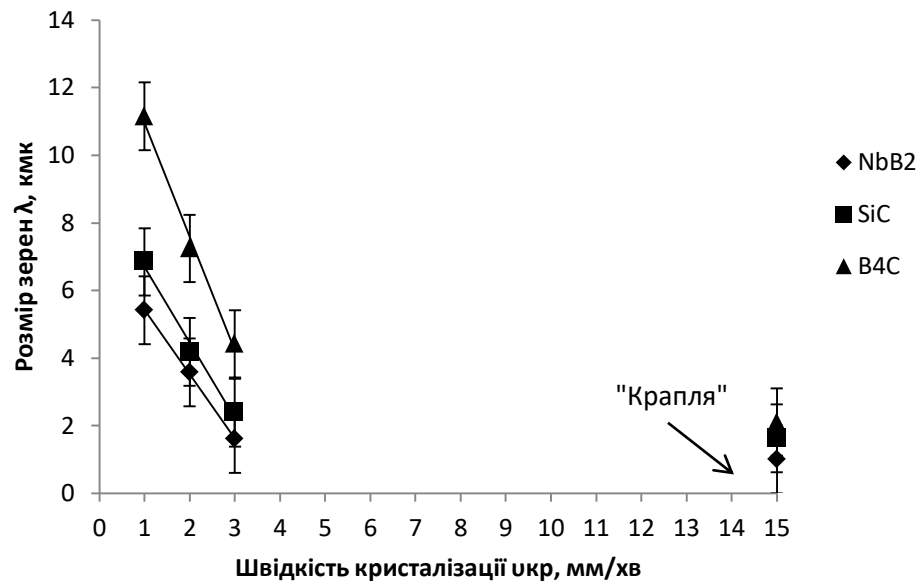


а – 1 мм/хв.; б – 2 мм/хв.; в – 3 мм/хв.; г – «крапля»

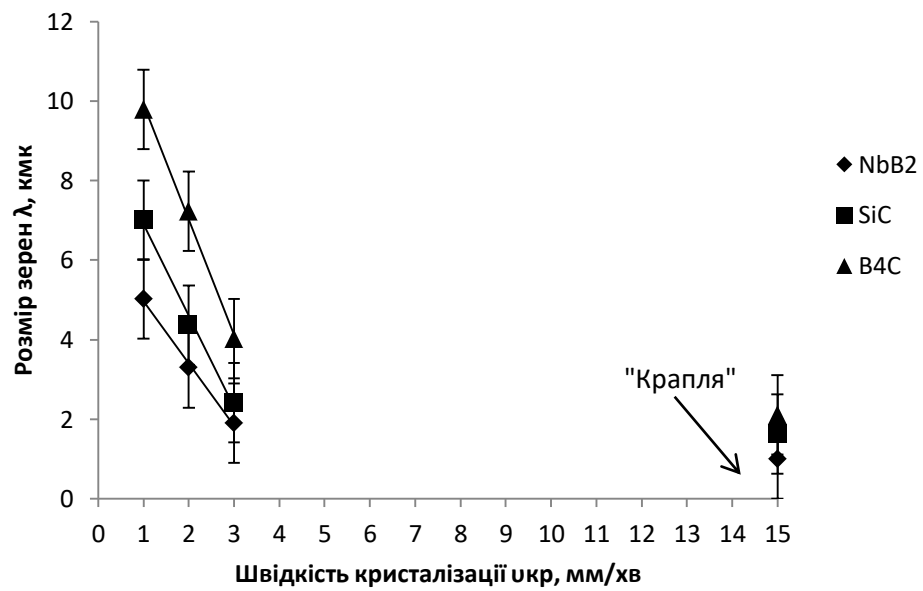
Рисунок 3.7 – Мікроструктура ділянок трьохфазної евтектики у композиті B_4C-NbB_2-SiC , виготовленої при різних швидкостях кристалізації

Як видно з рисунків, підвищення швидкості кристалізації приводить до зростання ділянок трифазних евтектик та незначного зменшення зерен крупнозернистої двофазної евтектики, що підтверджує раніше отримані дані [19]. Порівняння евтектичних мікроструктур композитів, одержаних в різних умовах, показало, що збільшення швидкості кристалізації приводить до зміни морфології включень від пластинчастої до більш ламелярної, а також до закономірного зменшення розмірів структурних складових (рис. 3.8) [19]. Так, для композиту B_4C-NbB_2-SiC найбільші розміри фаз на евтектичних ділянках спостерігаються для зерен карбіду бору (11-4 мкм), дещо менші для карбіду кремнію (7-2,3 мкм), а найменшими є включення фази дибориду ніобію (5,4-1,6 мкм) (рис. 3.8). Найменші розміри зерен спостерігаються в зразках, отриманих при найвищій швидкості кристалізації, які були отримані при «зриві краплі» під час безтигельної зонної плавки (рис. 3.7, 3.8).

При зростанні швидкості руху зони розплаву під час безтигельної зонної плавки відбувається віддалення фронту кристалізації від нагрівника. Виділення тепла в зразку під дією плавильного індуктора зменшується, а осьовий градієнт поблизу фронту кристалізації збільшується, що приводить до збільшення температурного градієнта в зразку та зростання переохолодження в розплаві, що приводить до зменшення розміру структурних складових [19, 91].



а



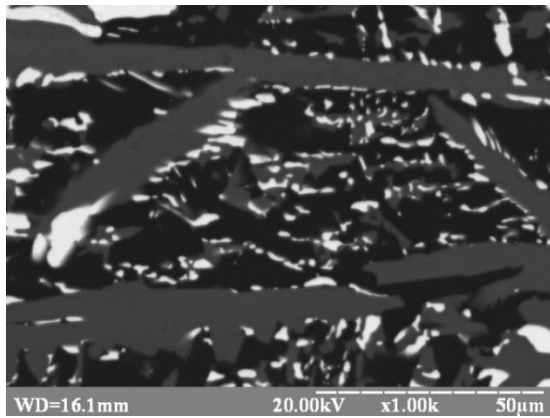
б

а – поздовжній переріз; б – поперечний переріз

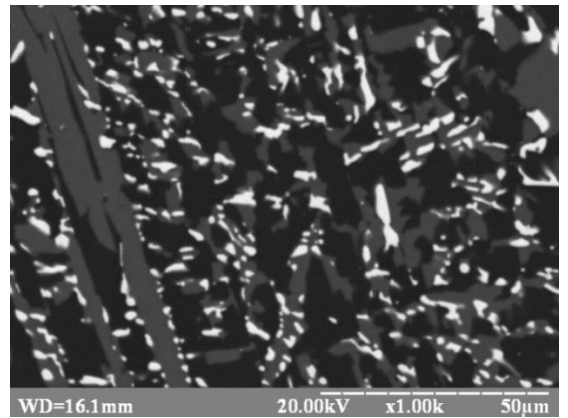
Рисунок 3.8 – Залежність розміру включень на ділянках трифазної евтектики композиту B_4C-NbB_2-SiC від швидкості кристалізації

Дослідження структур трифазних евтектичних ділянок композитів B_4C-TaB_2-SiC (рис. 3.9), отриманих при різних швидкостях кристалізації показало, що вони мають ламелярну структуру, в якій карбід бору (B_4C – темна фаза) виступає в якості матриці з рівномірно розподіленими по всьому об'єму включеннями карбіду кремнію (SiC – світло-сіра фаза) та дибориду танталу (TaB_2 – світла фаза). Як видно з рисунків диборид танталу утворюється переважно в області включень карбіду кремнію.

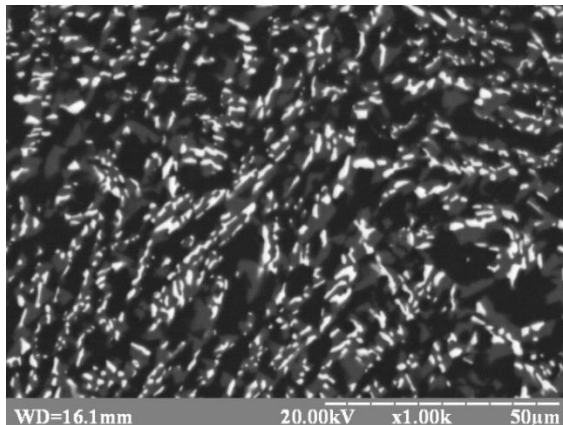
Дослідження евтектичних структур показало закономірне зменшення розміру структурних складових при збільшенні швидкості кристалізації, що показано на рисунку 3.10. В композиті B_4C-TaB_2-SiC найбільший розмір включень в евтектичних ділянках має фаза карбід бору (12,5-4 мкм), меншими є включення карбіду кремнію (4-3 мкм), і найменші включення має диборид танталу (3-1,5 мкм). У зразку, отриманого при зриві «краплі» під час безтигельної зонної плавки спостерігається найменший розмір структурних складових, що можна пояснити підвищеною швидкістю кристалізації.



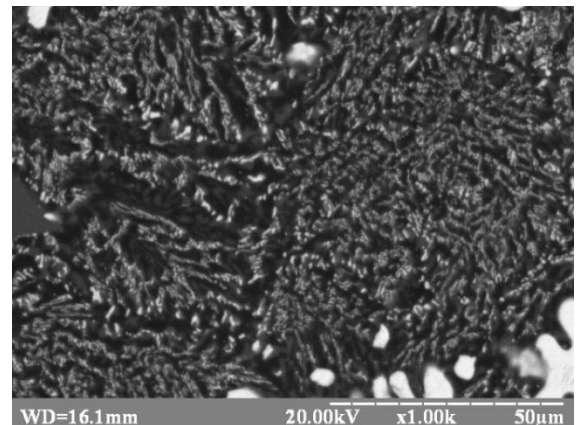
а



б



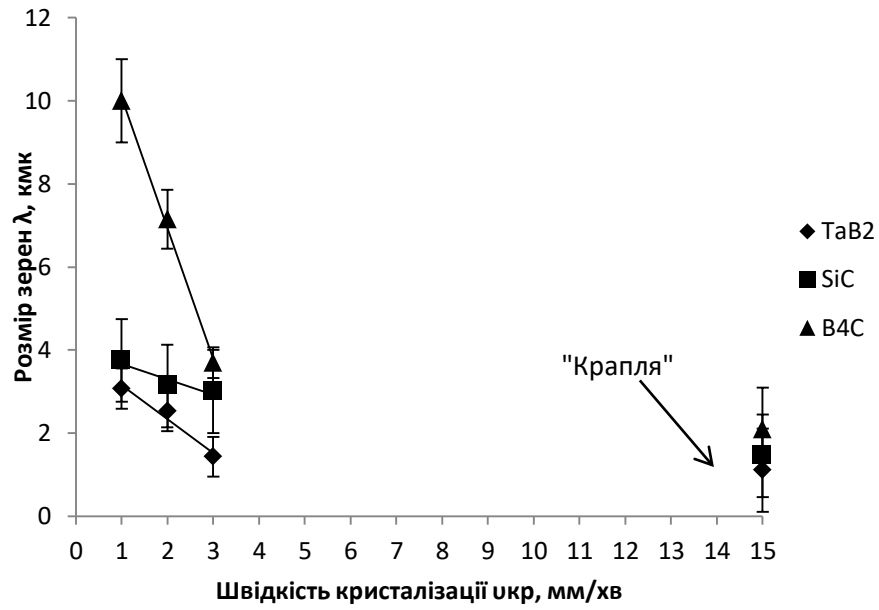
в



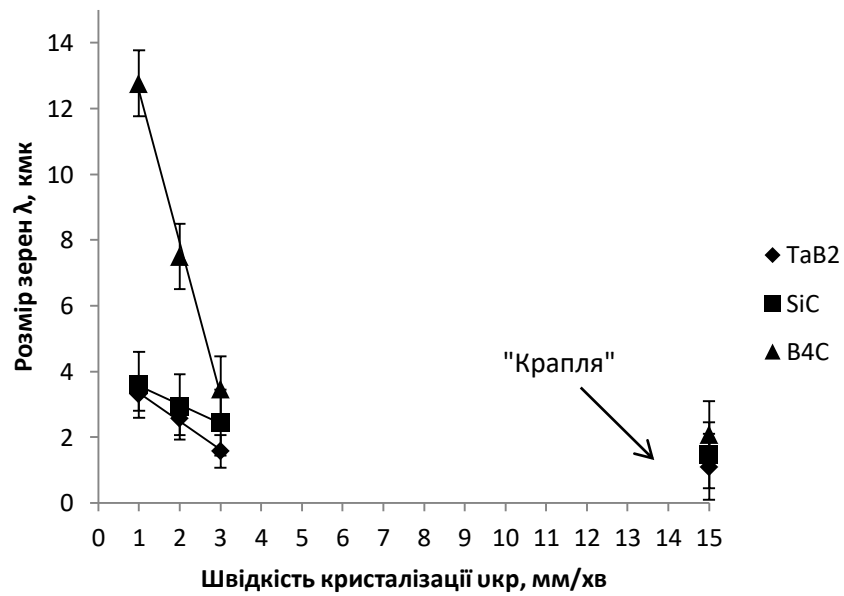
г

а – 1 мм/хв.; б – 2 мм/хв.; в – 3 мм/хв.; г – «крапля»

Рисунок 3.9 – Мікроструктура ділянок трьохфазної евтектики у композиті B_4C-TaB_2-SiC , виготовленої при різних швидкостях кристалізації



а



б

а – поздовжній переріз; б – поперечний переріз

Рисунок 3.10 – Залежність розміру включень на ділянках трифазної евтектики композиту B_4C-TaB_2-SiC від швидкості кристалізації

Як відомо, за допомогою спрямованої кристалізації можна контролювати розмір фазових складових, регулюючи швидкість кристалізації [19]. При збільшенні швидкості кристалізації (V) зменшується час дифузії на межі розділу фаз, що, в свою чергу, приводить до зменшення середньої відстані між фазами (λ) в евтектичних сплавах (рис. 3.11). Це підтверджує рівняння $\lambda^2 V = K$, де K – константа [19, 45, 65]. Якщо λ досить мала, то, відповідно, і малий розмір дефектів може бути в фазових складових композитів, що, в свою чергу, сприяє високим значенням тріщиностійкості.

Оскільки включення дибориду танталу та дибориду ніобію утворюються переважно в області включень SiC, нами було побудовано залежність між розміром евтектичного домена (SiC + B₄C) при трьох швидкостях кристалізації від зворотного кореня швидкості кристалізації для обох систем. Якщо на лінійну залежність відкласти розмір евтектичного домену «краплі», який складає 3,74 мкм для сплаву 32B₄C-30NbB₂-38SiC (рис. 3.11) і 3,55 мкм для сплаву 27B₄C-26TaB₂-47SiC (рис. 3.12), то ми отримуємо обернену швидкість кристалізації для «краплі» зі значенням $63 \text{ м}^{-0,5} \text{ с}^{-0,5}$. Таким чином, було визначено швидкість кристалізації «краплі», яка дорівнює приблизно 15 мм/хв. Розрахункове значення коефіцієнта K становить $3,5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$.

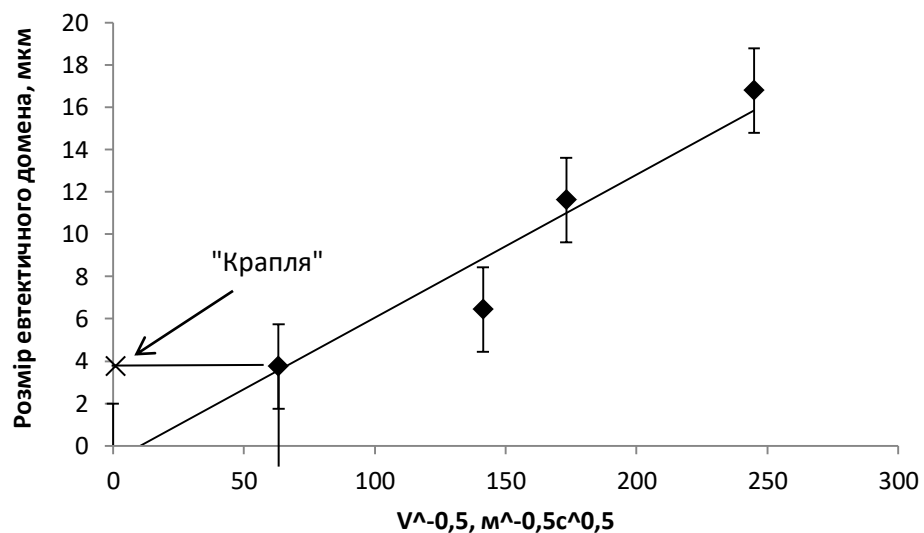


Рисунок 3.11 – Графік залежності розміру евтектичних доменів від оберненої швидкості кристалізації для сплаву 32B₄C-30NbB₂-38SiC

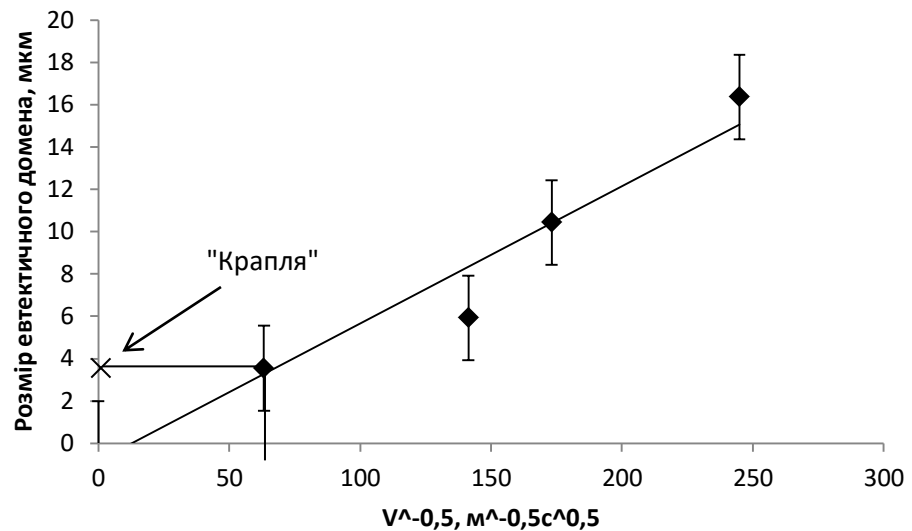


Рисунок 3.12 – Графік залежності розміру евтектичних доменів від оберненої швидкості кристалізації для сплаву 27B₄C-26TaB₂-47SiC

3.2 Дослідження фазового та хімічного складу

Для дослідження фазового складу композитів використовували метод рентгенівського фазового аналізу. Аналіз спрямовано закристалізованого композиту показав, що у сплаві 32B₄C-30NbB₂-38SiC наявні всі три фази, а саме: фаза карбіду бору, фаза дибориду ніобію та фаза карбіду кремнію (рис. 3.13).

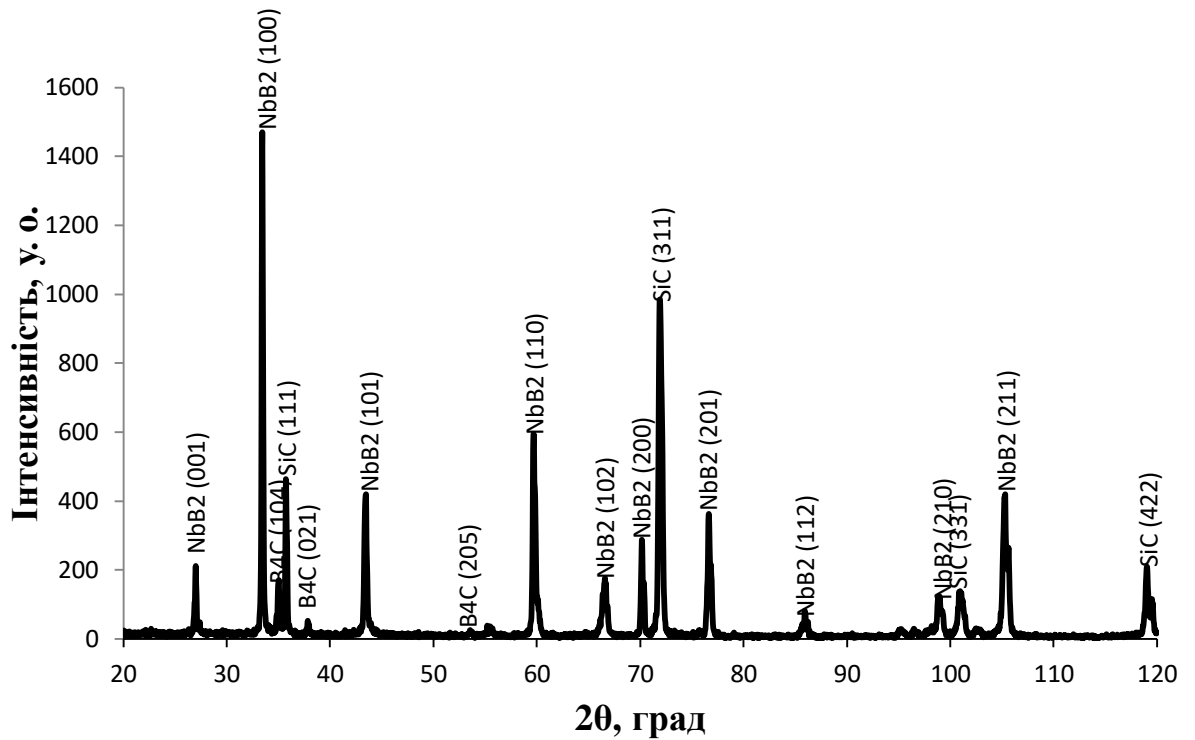


Рисунок 3.13 – Дифрактограма сплаву системи B_4C - NbB_2 - SiC , вирощеного при швидкості кристалізації 2 мм/хв.

Аналіз спрямовано закристалізованого композиту $27B_4C$ - $26TaB_2$ - $47SiC$ показав, що у сплаві наявні всі три фази, а саме: фаза карбіду бору, фаза дибориду танталу та фаза карбіду кремнію (рис. 3.14). Інших фаз не було виявлено.

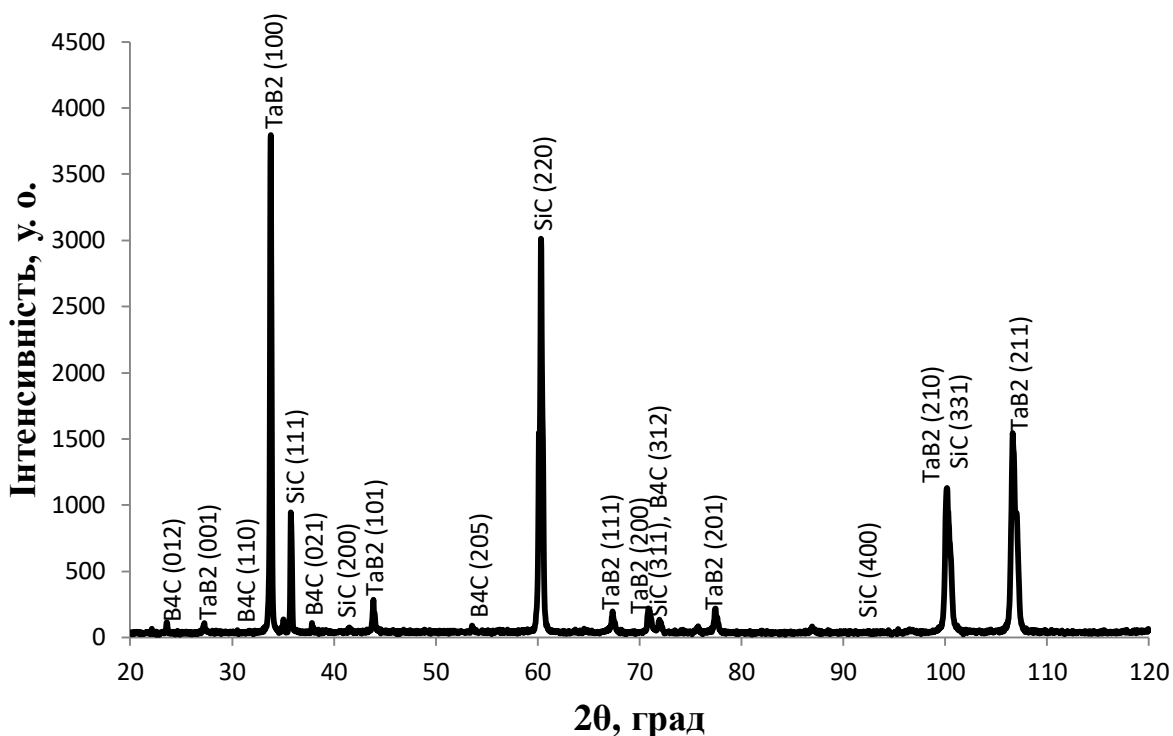


Рисунок 3.14 – Дифрактограма сплаву системи B_4C-TaB_2-SiC , вирощеного при швидкості кристалізації 2 мм/хв.

Дані рентгенофазового аналізу були підтверджені даними мікрорентгеноспектрального аналізу для сплавів систем $32B_4C-30NbB_2-38SiC$ (рис. 3.15) та $27B_4C-26TaB_2-47SiC$ (рис. 3.16). Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що в сплаві $32B_4C-30NbB_2-38SiC$ містяться всі три фази: 1 – світла фаза дибориду ніобію (виявляється ніобій, проте не виявляється бор через низьку чутливість методу до нього), 2 – світло-сіра фаза карбіду кремнію (виявляється кремній, проте не виявляється вуглець через низьку чутливість методу до нього) і 3-темно-сіра фаза карбіду бору (в якій не виявлявся жодний елемент через низьку чутливість методу до бору та вуглецю).

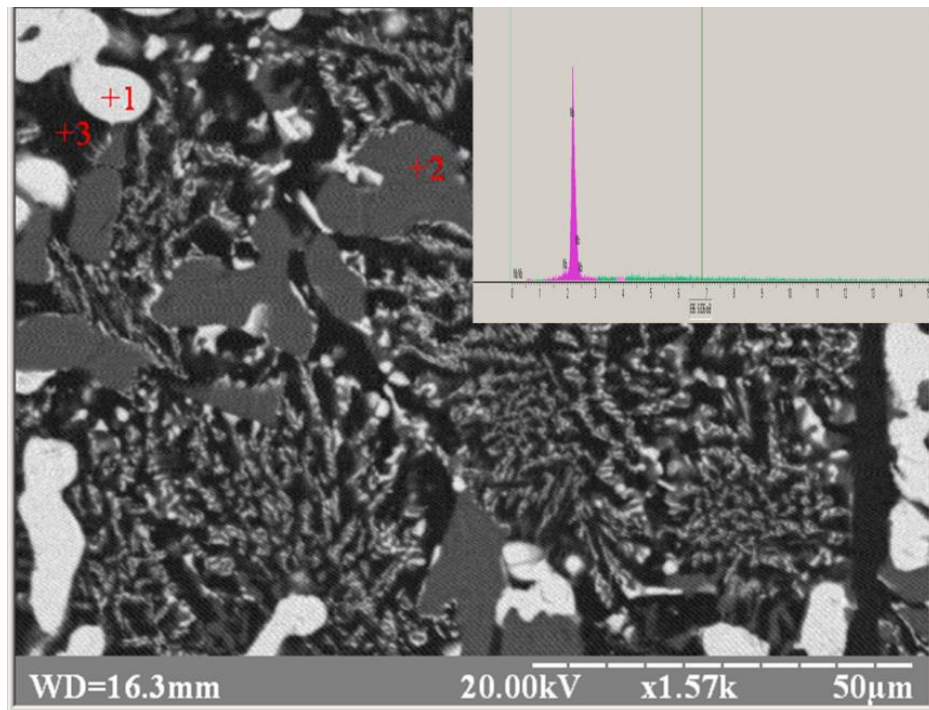


Рисунок 3.15 – Результати рентгеноспектрального аналізу сплаву системи B₄C-NbB₂-SiC

Мікрорентгеноспектральний аналіз сплаву 27B₄C-26TaB₂-47SiC показав, що в сплаві містяться всі три фази: 1 – світла фаза дибориду танталу (виявляється тантал, проте не виявляється бор через низьку чутливість методу до нього), 2 – світло-сіра фаза карбіду кремнію (виявляється кремній, проте не виявляється вуглець через низьку чутливість методу до нього) і 3-темно-сіра фаза карбіду бору (в якій не виявлявся жодний елемент через низьку чутливість методу до бору та вуглецю).

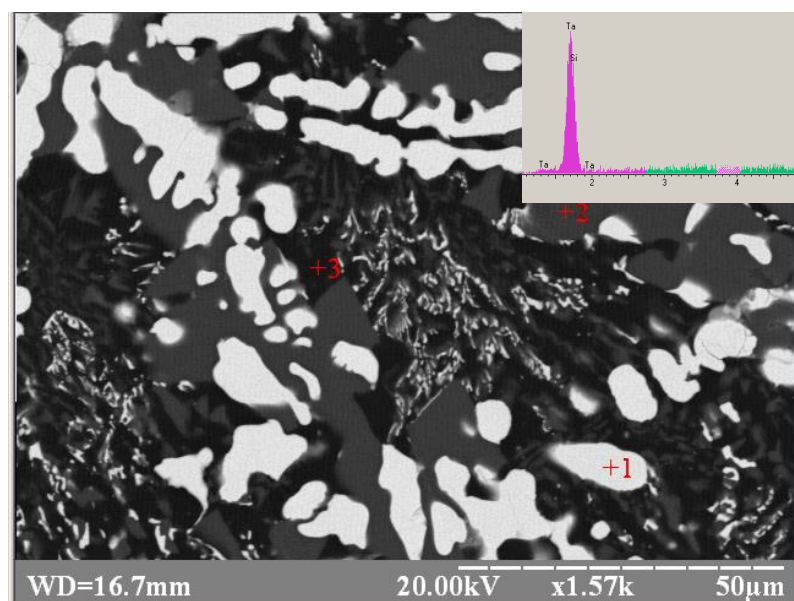


Рисунок 3.16 – Результати рентгеноспектрального аналізу сплаву системи B₄C-TaB₂-SiC

Таким чином підтверджено дані металографічного аналізу обох досліджуваних спрямовано закристалізованих сплавів.

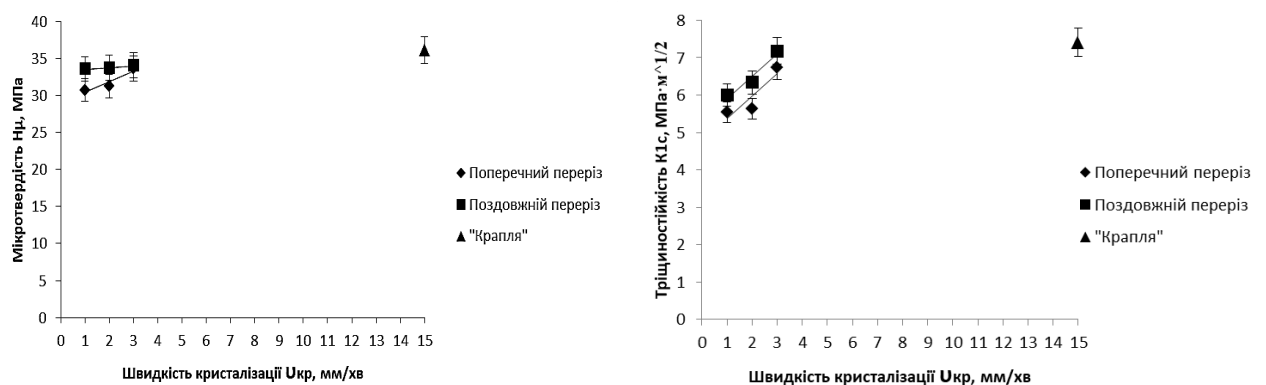
3.3 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості

Для отримання сплавів було проведено дослідження за допомогою мікротвердоміра MНV-1000 та оптичного мікроскопу Neophot 21 з приставкою «Imagelab 1.0».

Експериментальні дослідження мікромеханічних властивостей показали, що твердість за Віккерсом (H_v) та тріщиностійкість (K_{Ic}) для композитів B₄C-NbB₂-SiC (рис. 3.17) та B₄C-TaB₂-SiC (рис. 3.18) зростає при збільшенні швидкості кристалізації, як в поздовжньому, так і в поперечному до вирощування напрямках, і складає, відповідно, 30-34 ГПа та 5,5-7 МПа·м^{1/2} для сплаву B₄C-NbB₂-SiC та 31-35 ГПа та 5-7 МПа·м^{1/2} для сплаву B₄C-TaB₂-SiC при навантаженні на індентор 9,81 Н. Це можна пояснити зменшенням розмірів структурних складових та міжпластинчатої відстані з підвищенням швидкості кристалізації (рис. 3.8, 3.10), що приводить до збільшення міжфазних

поверхонь розділу в композиті. Зменшення розмірів включень дибориду ніобію, дибориду танталу та карбіду кремнію, а також відстані між ними при однаковій об'ємній долі є наслідком збільшення їх кількості в матричній фазі карбіду бору, а значить і кількості міжфазних поверхонь розділу у композиті. Таким чином, збільшення твердості з підвищенням швидкості кристалізації спрямовано закристалізованих сплавів $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ і $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$ (мол.%) відбувається подібно до правила Холла-Петча [92]. Що стосується K_{1c} , то зменшення розмірів включень сприяє зменшенню критичного розміру зародкової тріщини, яка може утворитися при навантаженні, що також є характерним для спрямовано закристалізованих керамічних евтектик і сприяє підвищенню їх механічних властивостей [19].

Значення H_v та K_{1c} для обох композитів в поперечному перерізі мають дещо менші значення ніж в поздовжньому (рис. 3.17-3.18), що пояснюється анізотропією властивостей, спричиненою спрямованою кристалізацією зразків. Найбільші значення H_v та K_{1c} спостерігаються для зразків, які закристалізувалися у вигляді «краплі» і становлять, відповідно, 36 ГПа та $7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для композиту $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ і $35,5 \text{ ГПа}$ та $8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для композиту $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$.

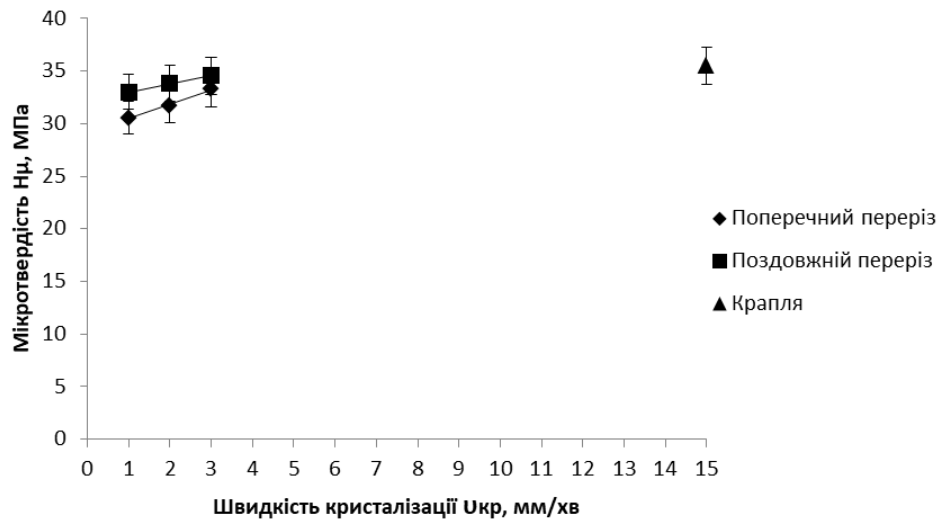


а

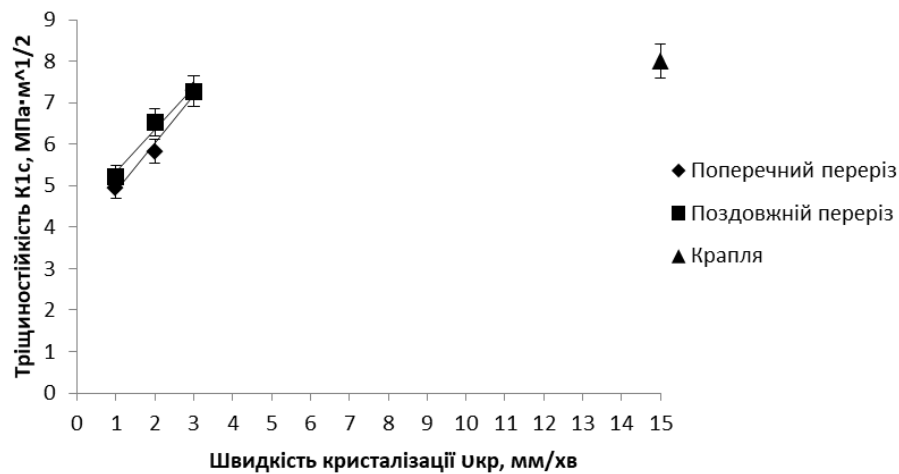
б

а – мікротвердість; б – тріщиностійкість

Рисунок 3.17 – Мікромеханічні характеристики композиту $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$



а



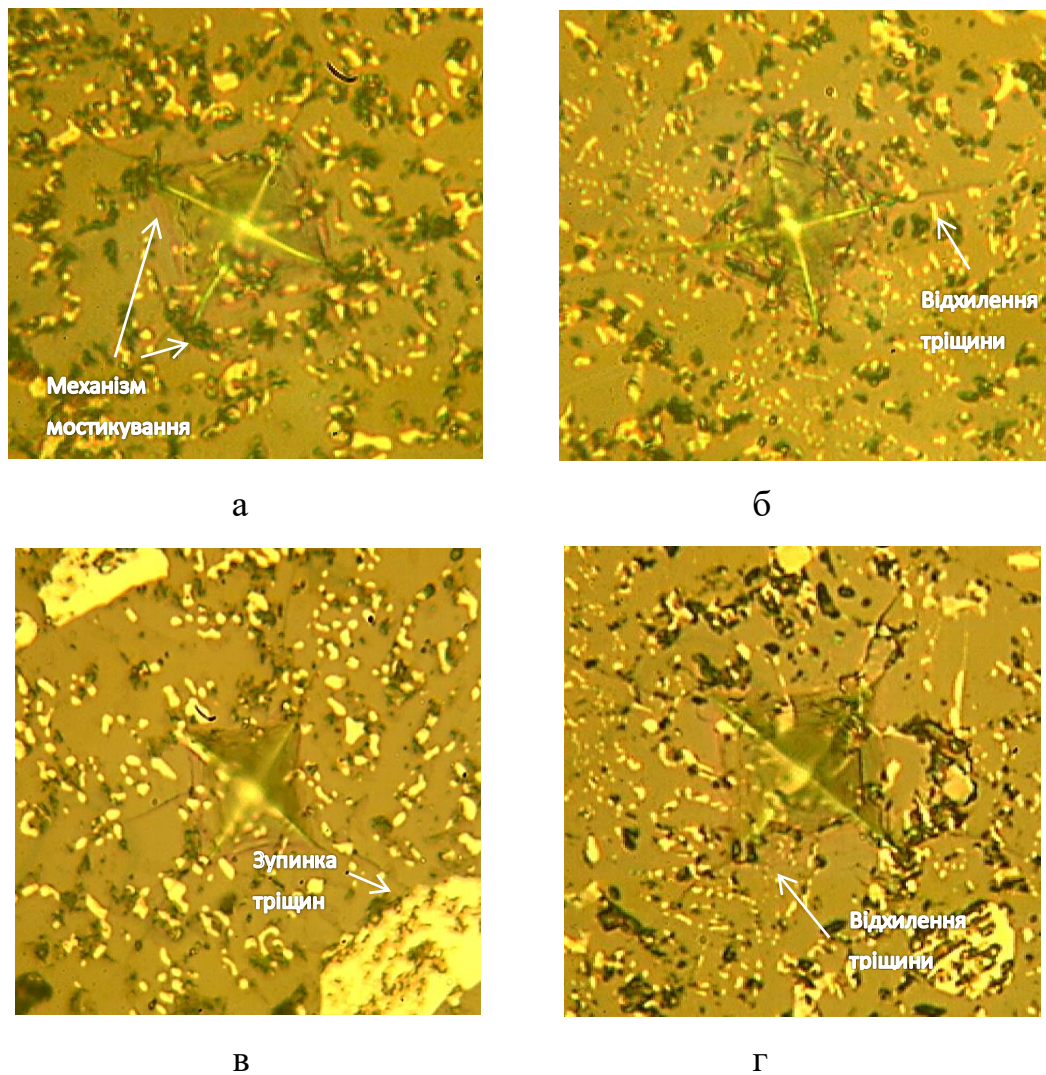
б

а – мікротвердість; б – тріщиностійкість

Рисунок 3.18– Мікромеханічні характеристики композиту 27V₄C-26TaB₂-47SiC

Аналіз траєкторії розповсюдження тріщини після інденування при навантаженні на індентор 9,8 Н показав (рис. 3.19), що найбільш легко тріщина проходить по ділянках матричної фази карбіду бору, або включень карбіду кремнію, які мають в чистому вигляді достатньо невисоку тріщиностійкість: до $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [93]. Проте наявність у структурі включень карбіду кремнію і диборидів приводить, як правило, або до зміни напрямку руху, тобто відхилення тріщини, або до механізму мостикування (crack bridging), або

взагалі до зупинки тріщини (рис. 3.19), що, в свою чергу, сприяє підвищенню енергії руйнування і, як наслідок, підвищенню тріщиностійкості композиту.



а – $\text{B}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$ при 2 мм/хв.; б – $\text{B}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$ «крапля»; в – $\text{B}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$ при 2 мм/хв.; г – $\text{B}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$, «крапля»

Рисунок 3.19 – Поширення тріщин в композитах

3.4 Дослідження міцності на згин

Для одержаних композитів $32\text{B}_4\text{C-30NbB}_2\text{-38SiC}$ та $27\text{B}_4\text{C-26TaB}_2\text{-47SiC}$ було проведено дослідження міцності на згин. Експериментальні дослідження показали, що збільшення швидкості вирощування спрямовано

закристалізованих сплавів до 3 мм/хв. закономірно приводить до підвищення міцності на трьохточковий згин (рис. 3.20). Таку поведінку можна пояснити подрібненням структури зі зростанням швидкості кристалізації (рис. 3.8, 3.10) і, як наслідок, збільшенням кількості міжфазних границь та зменшенням розмірів критичних дефектів у фазових складових композитів [19]. Порівняння одержаних даних з іншими спрямовано закристалізованими сплавами на основі карбіду бору показало, що найбільші значення міцності (252 МПа) спостерігаються для дослідженого матеріалу $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ (мол.%) вирощеного при 3 мм/хв. Так для композиту $51,2\text{B}_4\text{C}-8,1\text{TiB}_2-40,7\text{SiC}$ (мол.%) незалежно від швидкості кристалізації, середнє значення міцності на згин складає приблизно 229 МПа [28], а для евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C}-30\text{TiB}_2$ (мол.%) – близько 175 МПа [28].

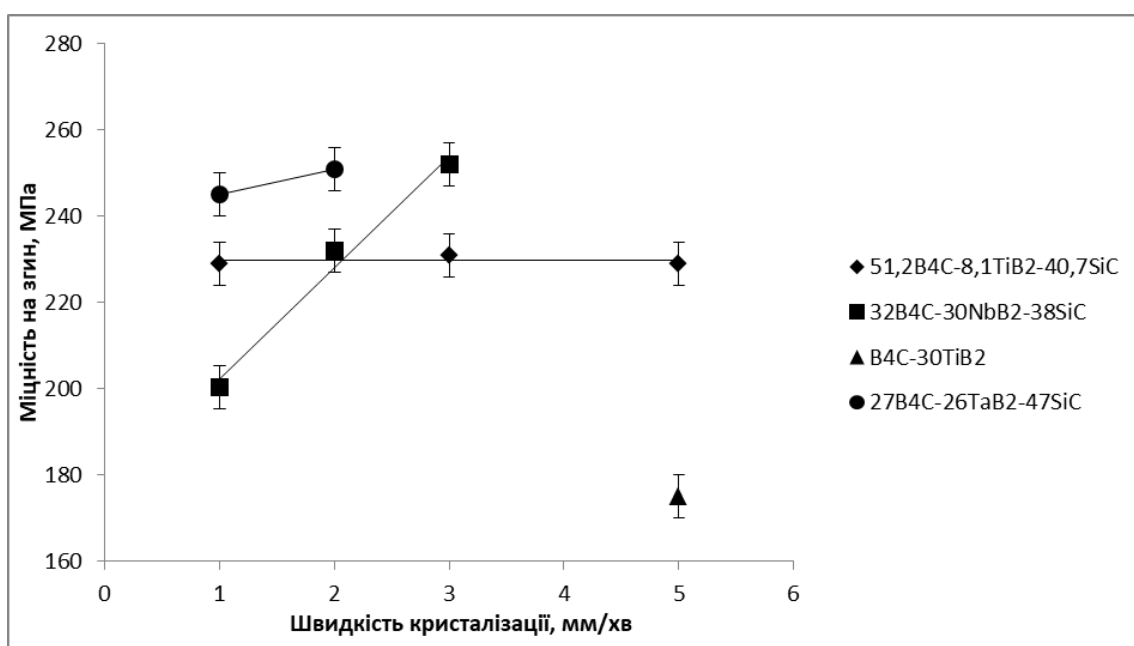


Рисунок 3.20 – Міцність на згин спрямовано закристалізованих композитів (мол.%)

Аналіз діаграм навантаження для обох досліджуваних спрямовано закристалізованих сплавів (рис. 3.21, 3.22) показав, що криві мають хвилястий вигляд, тобто руйнування має неоднорідний характер. Це може свідчити про те,

що у композитах відбувається руйнування окремих фаз, що на кривій позначається сходиною. В загальному, ми маємо крихкий тип руйнування.

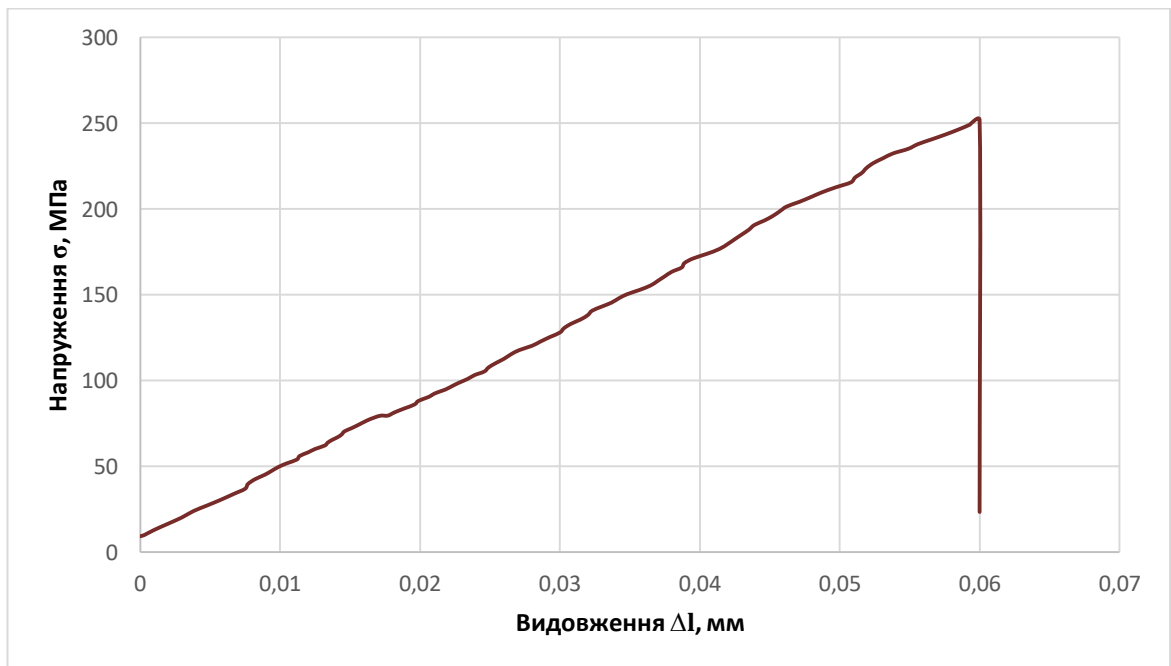


Рисунок 3.21 – Діаграма навантаження композиту $32B_4C-30NbB_2-38SiC$

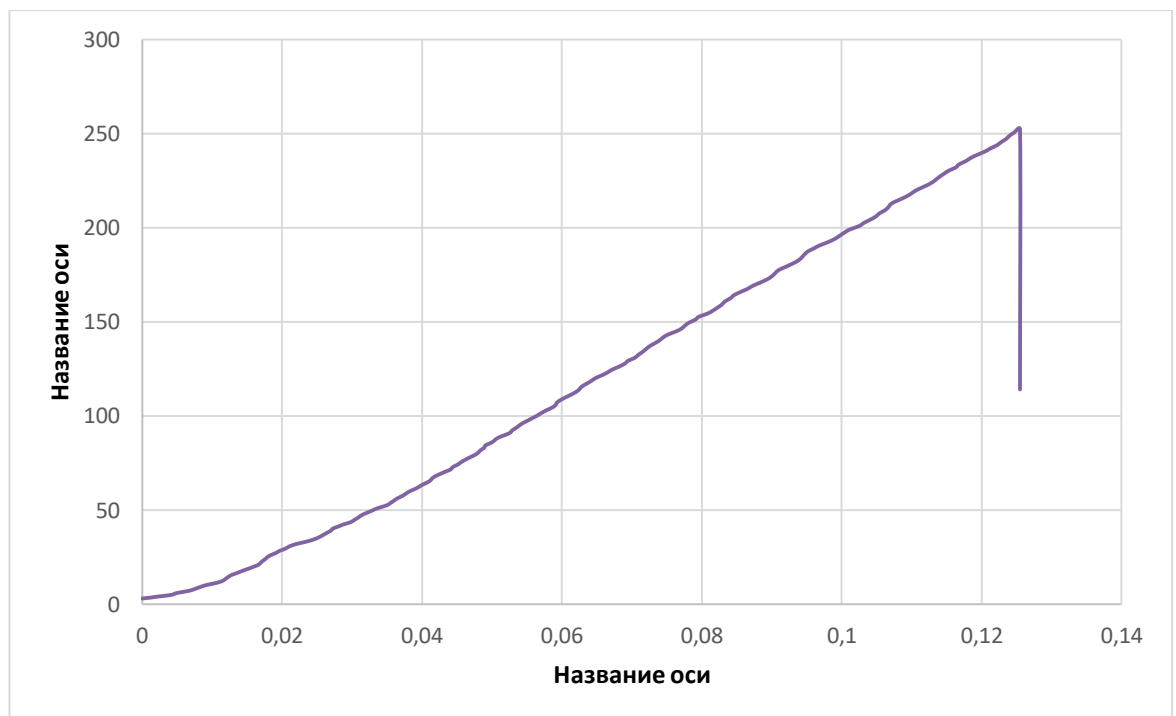
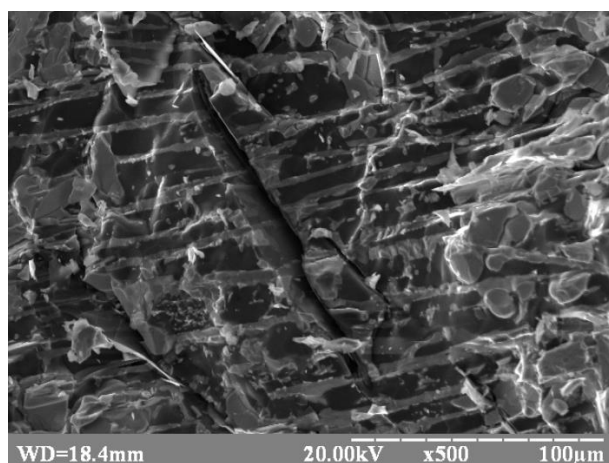
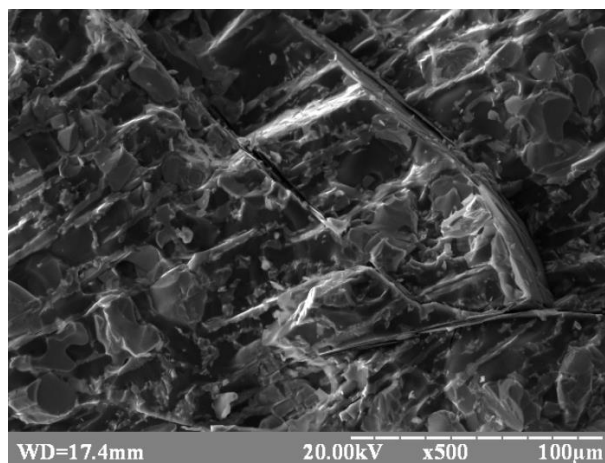


Рисунок 3.22 – Діаграма навантаження композиту $27B_4C-26TaB_2-47SiC$

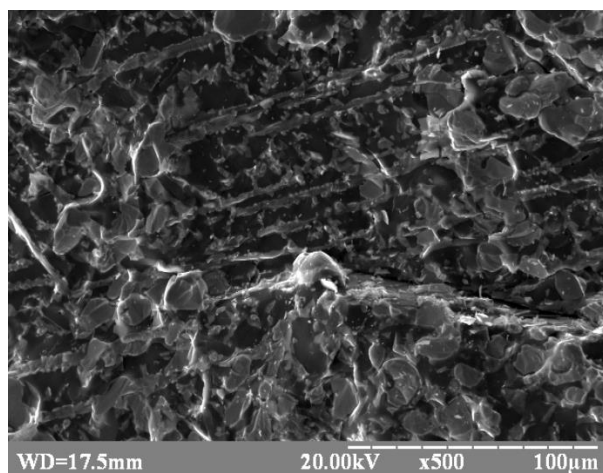
Як видно зі структур, поверхні зламів композитів мають макротріщини (рис. 3.23, 3.24). На структурах добре видно крупні включення карбіду кремнію, які вириваються з матриці. В цьому є позитивний ефект, оскільки при цьому енергія руйнування додатково витрачається на руйнування міжфазних границь, а тріщина різко змінює траєкторію розповсюдження. Як наслідок, підвищення міцності в порівнянні з подвійними системами.



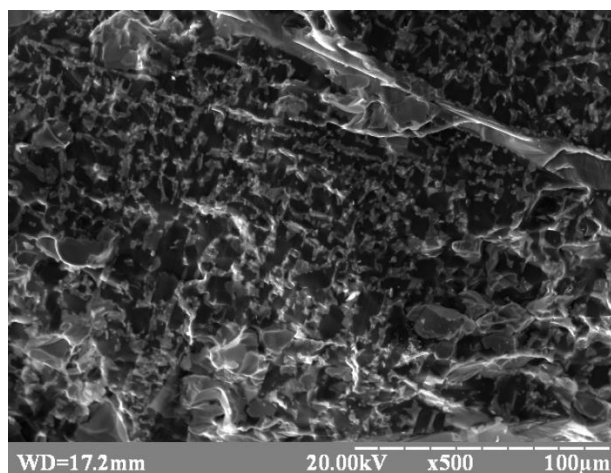
а



б



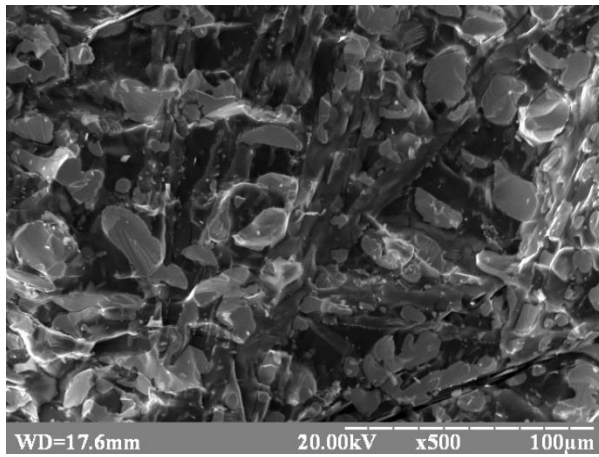
в



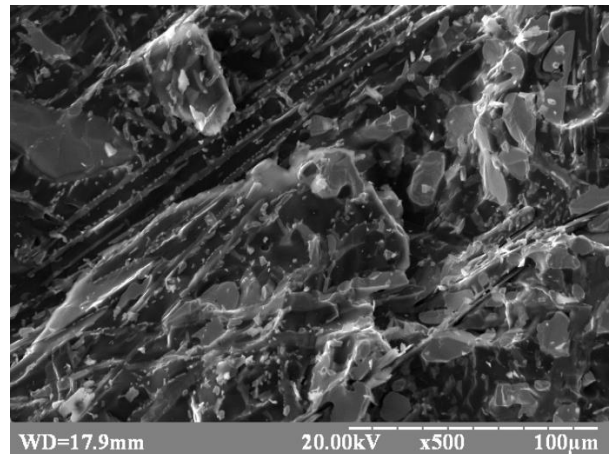
г

а – 1 мм/хв.; б, в – 2 мм/хв.; г – 3 мм/хв.

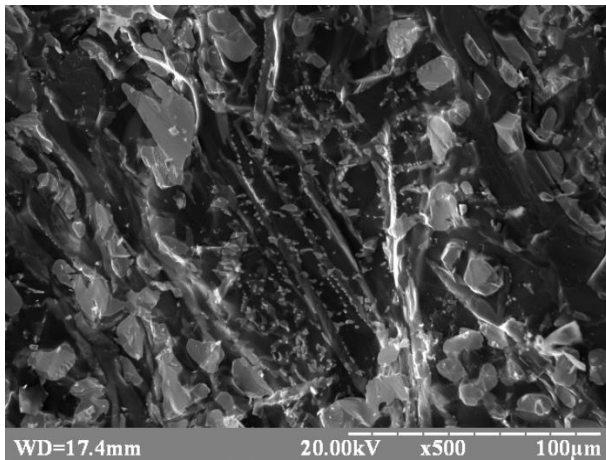
Рисунок 3.23 – Структури зламів композиту $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$



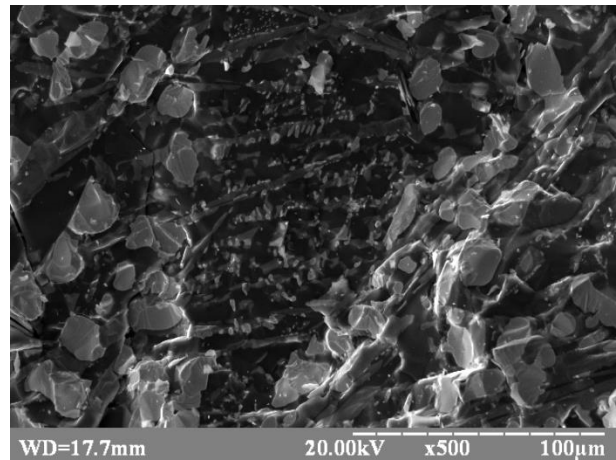
а



б



в



г

а, б – 1 мм/хв.; в, г – 2 мм/хв.

Рисунок 3.24 – Структури зламів композиту $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Невід'ємною частиною організації праці і виробництва є охорона праці. Вона вимагає створення таких умов трудової діяльності, при яких виключається вплив на працюючий персонал небезпечних і шкідливих виробничих факторів.

Метою розділу «Охорона праці» є аналіз небезпечних та шкідливих чинників в процесі одержання та дослідження спрямовано закристалізованих евтектичних композиційних матеріалів, а також розробка заходів та засобів по їх усуненню.

Крім того, охорона праці включає організаційні і технічні заходи, спрямовані на усунення причин травматизму і захворювань робітників та службовців на виробництві, створення для них безпечних умов, поступову ліквідацію шуму і вібрацій, запиленості виробничих приміщень, будівництво і реконструкцію санітарно-побутових приміщень, поліпшення забезпечення робітників засобами індивідуального захисту. Усе це в комплексі підвищує продуктивність праці людини і зберігає її здоров'я.

4.1 Аналіз умов праці, небезпечних та шкідливих факторів

Дипломна робота проводиться в «Лабораторії технологій тугоплавких сполук» № 028 навчального корпусу №9, характеристики приміщення в якому знаходиться робоче місце зведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Параметри науково-дослідної лабораторії

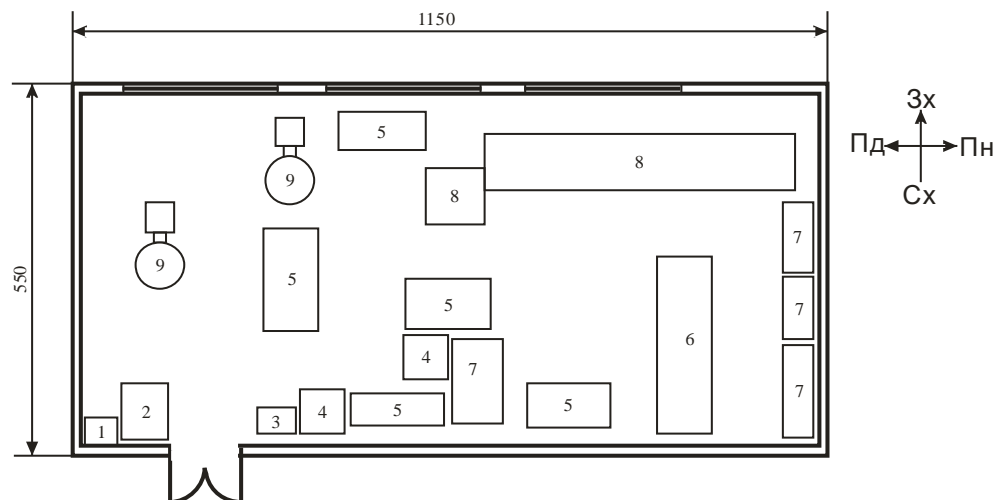
Довжина, м	11,5
Ширина, м	5,5
Висота, м	4,5
Площа, м. кв.	63,25
Об'єм, м. куб.	284,625

Відповідно до основних вимог до будівель виробничого призначення, які викладені в СНиП 2.09.02-85, висота виробничих приміщень повинна бути не менше 3,2 м, а об'єм і площа – 15 м^3 та $4,5 \text{ м}^2$ відповідно на кожного працівника.

В нашому випадку площа приміщення складає $S = 11,5 \cdot 5,5 = 63,25 \text{ м}^2$, а об'єм приміщення $V = 11,5 \cdot 5,5 \cdot 4,5 = 284,625 \text{ м}^3$. Під час досліджень в лабораторії працює 4 чоловіки, звідки ми отримуємо, що площа на одну людину складає $S_{\text{ч}} = 63,25/4 = 15,81 \text{ м}^2/\text{чол.}$, а об'єм – $V_{\text{ч}} = 284,625/4 = 71,16 \text{ м}^3/\text{чол.}$

Отже, згідно СНиП 2.09.02-85 [94], приміщення за геометричними параметрами відповідає основним вимогам до будівель виробничого призначення.

План приміщення представлений на рисунку 4.1.



1 – умивальник; 2 – сейф; 3 – сушильна шафа; 4 – верстат електро-ерозійного різання; 5 – робочий стіл; 6 – установка «Кристал-106»; 7 – шафа; 8 – установка «Кристал-206»; 9 – вакуумна установка

Рисунок 4.1 – План науково-дослідної лабораторії

4.1.1 Параметри мікроклімату

Суттєвий вплив на стан організму працівника здійснює мікроклімат у виробничих приміщеннях, під якими розуміють клімат внутрішнього середовища цих приміщень, що визначається діючою на організм людини сукупністю температури, вологості, швидкості руху повітря та теплового випромінювання нагрітих поверхонь. Тому виконання дипломної роботи супроводжувалося аналізом мікроклімату в приміщенні лабораторії. При аналізі мікроклімату знаходять такі складові: температура, рухливість повітря робочої зони та зіставляють результати із встановленими нормами. Згідно з [95] в залежності від пори року розрізняють холодний та теплий періоди. Також розрізняють категорії робіт за важкістю: легка Іа, легка Іб, середньої важкості Іа, середньої важкості Іб, важка ІІІ.

Постійне робоче місце – місце, на якому людина працює 50% робочого часу або дві години безперервно. Відповідно до ДСН 3.3.6.042-99 виділяють два періоди року: теплий – середньодобова температура зовнішнього середовища вище +10 °С та холодний – температура зовнішнього повітря, що дорівнює +10 °С і нижче.

Робота, яка виконується у лабораторії 028, відноситься до категорії середньої важкості Іа, оскільки робота пов'язана з ходінням, переміщенням дрібних (до 1 кг) виробів або предметів у положенні сидячи або стоячи і які потребують незначного фізичного напруження. Енерговитрати організму становлять 151-200 ккал/год. Значення показників температури, відносної вологості та швидкості руху повітря для категорії робіт середньої важкості Іа у лабораторії 028 відповідають допустимим вимогам встановлених для постійного робочого місця в холодний та теплий період року. Дані умови мікроклімату виконуються завдяки встановленому водяному опаленню у холодний період року та штучній припливно-витяжній вентиляції у теплий період року. При роботі обладнання відбувається деяке відхилення параметрів мікроклімату від оптимальних, однак вони знаходяться у допустимих межах,

встановлених ДСН 3.3.6.042-99 [95]. Результати дослідження і нормовані величини параметрів мікроклімату в робочій зоні приміщення лабораторії 028 наведені в табл.4.2.

При виконанні даної роботи було виявлено наступні небезпечні та шкідливі фактори: наявність шкідливих речовин та запиленість повітря; наявність шумового впливу; можливість ураження електричним струмом.

Таблиця 4.2 – Параметри мікроклімату

Категорія роботи	Параметр мікроклімату	Період року	Нормовані значення мікроклімату ДСН 3.3.6.042-99		Данні вимірювань	Висновки
			Оптимальні	Допустимі		
Середньої важкості Па	Температура, °C	Холодний	18 - 20	17 - 23	17	допустимі
		Теплий	21 - 23	18 - 27	23	оптимальні
	Відносна вологість повітря, %	Холодний	40 - 60	75	72	допустимі
		Теплий	40 - 60	65	54	оптимальні
	Швидкість руху повітря, м/с	Холодний	0,2	Не більше ніж 0,3	0,2	оптимальні
		Теплий	0,3	0,2 – 0,4	0,3	допустимі

4.1.2 Аналіз освітленості виробничого приміщення

Приміщення з постійним перебуванням людей повинно мати, як правило, природне освітлення. Без природного освітлення допускається проектування приміщень, які визначені державними будівельними нормами на проектування будинків і споруд, а також приміщення, розміщення яких дозволено в підвальних поверхах будинків [96].

Аналіз природного освітлення. Для створення сприятливих умов зорової роботи рівень освітленості робочих поверхонь має відповідати гігієнічним нормам для даного виду роботи згідно [96].

На рівень природного освітлення приміщення впливають: світловий клімат, площа та орієнтація світлових отворів, конструкція вікон, чистота скла, геометричні параметри приміщень та відбиваючі властивості поверхонь. Оскільки природне освітлення змінюється не лише протягом доби, а навіть протягом короткого часу, для нормування та розрахунку природного освітлення приміщень, використовують відносний показник – коефіцієнт природного освітлення (КПО).

$$KPO = \frac{E_{вн}}{E_{зов}} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

Нормоване значення КПО (e_N) для будинків, розташованих в різних районах, слід визначати за формулою:

$$e_N = e_H \cdot m_N, \quad (4.2)$$

де e_H – табличне значення КПО;

m_N – коефіцієнт світлового клімату.

Значення КПО вибираємо за таблицями 1 і 2 з [96]. Зорові роботи в лабораторії відносяться до робіт середньої точності (розряд зорової роботи IV), підрозряд зорової роботи в. При боковому природному освітленні табличне значення КПО становить 1,5%.

Значення m_N беремо за таблицею 4 з [96]. При орієнтації світлових прорізів в зовнішніх стінах будинків на захід коефіцієнт світлового клімату m_N становить 0,85. Лабораторія знаходиться в місті Києві.

Нормоване значення КПО (e_N) становить:

$$e_N = 1,5 \cdot 0,85 = 1,275 \%$$

Основне розрахункове рівняння при боковому природному освітленні має вигляд:

$$100 \frac{S_{\phi}}{S_n} = \frac{e_{\phi} K_z \eta_{\phi}}{\tau_o r_1} K_{\phi y d}, \quad (4.3)$$

де S_{ϕ} – площа вікон;

S_n – площа підлоги;

e_{ϕ} – фактичне значення КПО;

K_3 – коефіцієнт запасу;

η_6 – світлова характеристика вікон;

τ_0 – загальний коефіцієнт світлопроникнення;

r_1 – коефіцієнт, який враховує підвищення КПО при боковому освітленні завдяки світлу, відбитого від поверхні приміщення, а також від підстиляючого шару, що примикає до будівлі;

$K_{б\gamma\delta}$ – затемнення вікон будівлями, що знаходяться біля лабораторії.

Значення коефіцієнта r_1 визначається за таблицею Л5 залежно від параметрів приміщення та середнього коефіцієнта відбиття $\rho_{\text{ср}}$ стелі, стін, підлоги, який визначається за формулою:

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{\rho_{\text{стелі}} S_{\text{стелі}} + \rho_{\text{стін}} S_{\text{стін}} + \rho_{\text{підлоги}} S_{\text{підлоги}}}{S_{\text{стелі}} + S_{\text{стін}} + S_{\text{підлоги}}}, \quad (4.4)$$

де ρ_1, ρ_2, ρ_3 – коефіцієнти відбиття, відповідно, стелі, стін та підлоги;

S_1, S_2, S_3 – площа відповідно стелі, стін, підлоги.

Глибина приміщення $B=6\text{м}$; висота верху вікна над рівнем робочої поверхні $h_1=2,5\text{м}$; довжина приміщення $l_n=9\text{м}$; відстань від розрахункової точки до зовнішньої стіни $l=4,5$.

$$B/h_1=2,4, \quad (4.5)$$

$$l/B=0,75, \quad (4.6)$$

$$l_n/B=1,5 \quad (4.7)$$

Значення ρ_1, ρ_2, ρ_3 , знаходяться з таблиці Л.5, що для побіленої стелі, стін, підлоги становлять:

$$\rho_1=0,7 \quad \rho_2=0,7 \quad \rho_3=0,1$$

$$S_1 = S_3 = 54\text{м}^2; S_2=66,5\text{м}^2$$

$$\rho_{\text{ср}} = (0,7 \cdot 54 + 0,7 \cdot 66,5 + 0,1 \cdot 54) / (54 \cdot 2 + 66,5) = 89,75 / 174,5 = 0,514$$

Використовуючи всі вище підраховані значення, за таблицею Л.5 знаходимо $r_1=1,7$.

Світлова характеристика вікон за таблицею Л.1 (враховуючи 4.5, 4.7.) становить $\eta_6=13$.

Коефіцієнт запасу знаходимо за таблицею 3 [96], $K_z = 1,2$ (навчальне приміщення, лабораторія, кут нахилу вікна до горизонту 90° , $K_z = 1,2$).

Значення коефіцієнта затемнення вікон будівлями $K_{зд}$ вибираємо за таблицею Л.2. Затемнення вікон будівлями, що знаходяться біля лабораторії залежно від значення відношення відстані між даним будинком і протилежним будинком до висоти розміщення карнизу протилежного будинку над підвіконником вікна, що розглядається, для значень 3 і більше становить $K_{буд} = 1$.

Загальний коефіцієнт світлопроникнення τ_0 визначається за формулою:

$$\tau_0 = \tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4, \quad (4.8)$$

де τ_1 – коефіцієнт світлопроникності матеріалу застління;

τ_2 – коефіцієнт, що враховує втрати світла в рамках світло прорізів;

τ_3 – коефіцієнт, що враховує втрати світла в несучих конструкціях;

τ_4 – коефіцієнт, що враховує втрати світла в сонцезахисних пристроях, залежить від типу пристроїв, виду виробів і матеріалу.

За таблицями Л.3 та Л.4 вибираємо значення коефіцієнтів $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$: $\tau_1 = 0,8$; $\tau_2 = 0,75$; $\tau_3 = 1$; $\tau_4 = 1$. Тоді значення $\tau_0 = 0,6$

Площа одного вікна дорівнює: $S_b = 3,4 \text{ м}^2$. Оскільки в лабораторії три вікна, то $S_0 = 3S_b = 10,2 \text{ м}^2$. Площа підлоги становить: $S_n = 54 \text{ м}^2$.

З рівняння (4.3) знайдемо e_ϕ :

$$e_\phi = \frac{100 \cdot 10,2 \cdot 0,6 \cdot 1,7}{54 \cdot 1,2 \cdot 1 \cdot 13} = 1,23 \quad (4.9)$$

Порівнюючи значення нормованого $e_N = 1,275$ і фактичного $e_\phi = 1,23$ коефіцієнта природного освітлення, можна зробити висновок, що освітленість в лабораторії 0-28 відповідає нормам, оскільки допускається відхилення фактичної освітленості від нормованої не більше, ніж на 10%.

Аналіз штучного освітлення. Штучне освітлення передбачається у всіх виробничих та побутових приміщеннях для компенсації нестачі природного світла та для освітлення приміщень у темний період доби. Від того, наскільки

кваліфіковано воно спроектоване залежить безпека праці та самопочуття працівників, продуктивність їхньої праці та якість продукції.

Для розрахунку штучного освітлення використовують, в основному, три методи: світлового потоку, точковий та питомої потужності. Метод світлового потоку, як правило, використовують для розрахунку потужності освітлювальної установки при рівномірному розміщенні світильників загального освітлення над горизонтальною площиною. При розрахунку за цим методом враховується як пряме так і відбите світло.

Розрахункове рівняння коефіцієнта використання методу світлового потоку має такий вигляд:

$$F = \frac{ESKZ}{Nn\eta}, \quad (4.10)$$

де F – світловий потік;

E – нормована освітленість, лк;

S – площа приміщення, що освітлюється, м²;

K – коефіцієнт запасу, що враховує зниження освітленості в результаті забруднення та старіння ламп (1,3 – 1,8);

Z – коефіцієнт нерівномірності освітлення (1,1 – 1,15);

N – кількість світильників;

n – кількість ламп у світильнику;

η – коефіцієнт використання світлового потоку.

В нашому випадку світловий потік який створює люмінесцентна лампа типу ЛД в світильнику Л201Б потужністю 40 Вт становить 2340 лм. Кількість світильників в приміщенні становить 12 шт., в кожному світильнику знаходиться по 2 лампи.

Коефіцієнт використання світлового потоку η визначається за світлотехнічними таблицями залежно від показника приміщення i , коефіцієнтів відбиття стін та стелі:

$$i = ab/h(a+b) = 1,125 \quad (4.11)$$

де a і b – довжина і ширина приміщення, м;

h – висота світильника над робочою поверхнею, м.

Знаючи значення показника приміщення та коефіцієнти відбиття, значення коефіцієнта використання світлового потоку можна знайти в літературі [97] за табл. 3.25 і 3.26. Для значення показника приміщення 1,125 та значень коефіцієнтів відбиття стін та стелі знаходимо, що $\eta = 0,45$. Значення коефіцієнту запасу та нерівномірності освітлення вибираємо наступні $K=1,5$; $Z = 1,1$.

З рівняння (4.10) заходимо E :

$$E = \frac{2340 \cdot 12 \cdot 2 \cdot 0,45}{1,5 \cdot 54 \cdot 1,1} = 283,64 \quad (4.12)$$

Порівнюючи значення нормованої освітленості [96] $E_n=200$ лк і фактичної освітленості $E=283$ лк робимо висновок, що освітленість в лабораторії 0-28 відповідає нормам.

4.1.3 Аналіз рівня шуму

У лабораторії 028 є джерела шуму: верстат електроерозійного різання, механічний вакуумний насос вакуумної установки та установки для одержання кристалів способом електронно-променевої плавки «Кристал – 206» та «Кристал – 106».

За часовою характеристикою шум відноситься до постійного – рівень звуку за весь робочий день при роботі обладнання не змінюється більш ніж на 5дБА. За походженням шум поділяється на механічний (джерело – вакуумний насос) та електромагнітний (джерело – установки «Кристал –206» та «Кристал – 106»). При одночасній роботі всього устаткування рівень шуму може перевищувати допустимі норми ДСН 3.3.6.037-99, що призводить до виникнення профзахворювань [98]. Рівень шуму для приміщень лабораторій для виконання експериментальних робіт допускається 75дБА. При виконанні даної дипломної роботи ці вимоги виконуються. Рівень шуму в лабораторії

складає 65 дБА. Він вимірюється шумомірами не менше одного разу в шість місяців.

Шум може викликати різні загально біологічні подразнення, патологічні зміни, функціональні розлади та механічні ушкодження. Під час роботи в шумних умовах продуктивність ручної роботи може знизитись до 60%, а при розрахунках – до 50%. При тривалій роботі в шумних умовах перш за все уражаються нервова та серцево-судина система та органи дихання. Необхідність кричати при спілкуванні у виробничих умовах негативно впливає на психіку людей.

Для зменшення шкідливого впливу виробничого шуму на працівників шумних виробництв, послаблення передавання його в сусідні приміщення застосовують звуко- і віброізоляцію, звуко- і вібропоглинання та глушники шуму [99]. Також для зменшення шкідливого впливу шуму використовуються індивідуальні засоби захисту від шумового впливу, або обмеження часу перебування в зоні підвищеного шуму.

4.1.4 Аналіз запиленості

Чистота повітря в лабораторії визначається вмістом пилу і шкідливих речовин. ГОСТ 12.1.005-88 [100] встановлює гранично допустимі концентрації шкідливих речовин $q_{ГДК}$ (мг/м^3) в повітрі робочої зони виробничих приміщень. Надходження до повітря робочої зони тієї чи іншої шкідливої речовини залежить від технологічного процесу, сировини, яка використовується, а також від проміжних та кінцевих продуктів.

Шкідливими вважаються речовини, що при контакті з організмом людини за умов порушення вимог безпеки можуть призвести до виробничої травми, професійного захворювання або розладів у стані здоров'я, що визначаються сучасними методами як у процесі праці, так і у віддалені строки життя теперішнього і наступних поколінь. Гігієнічне нормування шкідливих речовин проводять по граничнодопустимих концентраціях (ГДК, мг/м^3) у відповідності

з нормативними документами. Для робочих місць визначається гранично допустима концентрація в робочій зоні — ГДК_{рз} (ГОСТ 12.1.005-88, СН245-71).

З матеріалів, які використовуються в твердому стані, шкідливих речовин немає. Проте при змішуванні, дозуванні та пресуванні можливе утворення дрібнодисперсного пилу із порошоків карбіду бору, карбіду кремнію та диборидів ніобію і танталу. Пил впливає на організм людини переважно як фіброгенний фактор, що викликає подразнення слизових оболонок дихальних шляхів та осідаючи в легенях практично не потрапляє до кровообігу внаслідок поганої розчинності в біологічних середовищах (кров, лімфа). Найбільшу небезпеку чинить дрібнодисперсний пил. Такий пил, на відміну від крупнодисперсного, практично не осідає в повітрі приміщення, а знаходиться у підвішеному стані і легко потрапляє до легень.

Концентрація шкідливих речовин, що впливають на організм людини, в лабораторії в умовах експерименту не перевищує гранично допустимих концентрацій. Для запобігання попадання пилу у дихальні шляхи рекомендується при роботі змішування та дозування використовувати респіратор (СН245-71).

4.1.5 Небезпека ураження електричним струмом

У лабораторії 028-9 використовується струм напругою 220 В для живлення сушильної шафи та верстата електроерозійного різання і струм напругою 380 В для живлення установок «Кристал 206» та «Кристал 106». Опір ізоляції силових та освітлювальних електропроводів повинен бути не менше 0,5 МОм. Ураження електричним струмом може відбутися при безпосередньому контакті з елементами установок, які перебувають під напругою, через контакт з металевими частинами електрообладнання (кожух та корпус), внаслідок пошкодження ізоляції, при появленні напруги на не вимкнених струмопровідних частинах, з якими працює персонал, внаслідок помилкового

вмикання установок, виникнення крокової напруги на поверхні землі в результаті замкнення дроту на землю.

Категорія приміщення визначається наявністю в приміщенні чинників підвищеної або особливої небезпеки електротравм. До чинників підвищеної небезпеки належать: температура в приміщенні, що впродовж доби перевищує 35°C ; відносна вологість більше 75 %, але менше повного насичення (100%); струмопровідна підлога – металева, бетонна, цегляна, земляна тощо; струмопровідний пил; можливість одночасного доторкання людини до неструмопровідних частин електроустановки і до металоконструкцій, що мають контакт із землею.

Оскільки в лабораторії використовують порошок, який проводить струм і підлога виконана з бетону, то приміщення відноситься до класу приміщень з підвищеною небезпекою враження електричним струмом (II-й клас). Можливими випадками ураження електричним струмом у даній лабораторії є пробій на корпусі або пошкодження проводки установок, відсутність заземлення електричного обладнання або пошкодження розетки.

Захисне заземлення – це спеціальне електричне з'єднання із землею або її еквівалентом струмовідних елементів електроустаткування, що можуть опинитися під напругою в аварійній ситуації (внаслідок замикання на корпус, удару блискавки та ін.). Мета влаштування захисного заземлення – забезпечення безпеки експлуатації електричного устаткування у разі доторкання людини до корпусу чи інших металевих струмовідних частин, які потрапили під напругу внаслідок виникнення аварійної ситуації. Ця мета досягається за рахунок зниження потенціалу обладнання, що заземлено, а також вирівнювання потенціалів основи, де стоїть людина, і обладнання, відносно якого виконано захисне заземлення.

За наявності обладнання, що живиться напругою 220 В і 380 В, необхідне виконання захисного заземлення корпусів електроустаткування і електроприладів згідно [101]. Для цього треба провести розрахунок захисного заземлення.

Вихідними даними для розрахунку є: напруга устаткування, що заземлюється, (380 В); електроустановка з ізольованою нейтраллю; питомий опір ґрунту ($\rho = 100 \text{ Ом} \cdot \text{м}$); діаметр стрижня ($d = 20 \text{ мм}$); довжина стрижня ($l = 2,6 \text{ м}$); відстань між стрижнями ($a = 2 \text{ м}$).

Визначаються допустимі опори електроустановки напругою до 1000 В з ізольованою нейтраллю та при сумарній потужності генераторів чи трансформаторів 100 кВт та менше, $R_d = 10 \text{ Ом}$.

Визначаються опори штучних заземлень:

$$R_{ш} \leq R_d \quad (4.13)$$

Вибираємо тип і розміри вертикального електрода заземлення. У якості вертикального заземлення вибираємо сталевий стержень (діаметр – 20 мм, довжина – 2,6 м).

Розрахуємо опір розтіканню струму одного вертикального електрода по формулі:

$$R_1 = \frac{\rho}{2\pi l} \left(\ln \frac{2l}{d} + \frac{1}{2} \ln \frac{4t+l}{4t-l} \right); \quad (4.14)$$

де ρ – питомий опір ґрунту, Ом м;

l – довжина стержня, м;

d – діаметр стержня, м;

t – відстань від поверхні землі до середини заземлювача, м.

$$t = t_o + l / 2 \quad (4.15)$$

$$t_o = 0,4 \text{ м}$$

$$t = 0,4 + 1,3 = 1,7 \text{ м}$$

$$R_1 = \frac{100}{2 \cdot 3,14 \cdot 2,6} \left(\ln \frac{2 \cdot 2,6}{20 \cdot 10^{-3}} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot 1,7 + 2,6}{4 \cdot 1,7 - 2,6} \right) = 36,48 \text{ Ом}$$

Внаслідок того, що опір одного вертикального електрода більше необхідного R_u , пристрій, що заземлює, застосовується у такому вигляді, що складається з декількох паралельно з'єднаних одиночних заземлень. Необхідна кількість вертикальних електродів визначається залежністю:

$$n = \frac{R_1}{\eta_e R_u}, \quad (4.16)$$

де η_e – коефіцієнт взаємного екранування електродів, що залежить від кількості електродів і їх взаємного розташування. Для нашого випадку $\eta_e = 0,75$.

$$n = \frac{36,48}{(0,75 \times 10)} = 4,86 \approx 5 \text{ шт.}$$

Вибираємо форму перетину з'єднувальної смуги: сталева смуга товщиною 5 мм і шириною 40 мм.

Визначаємо довжину сполучної смуги:

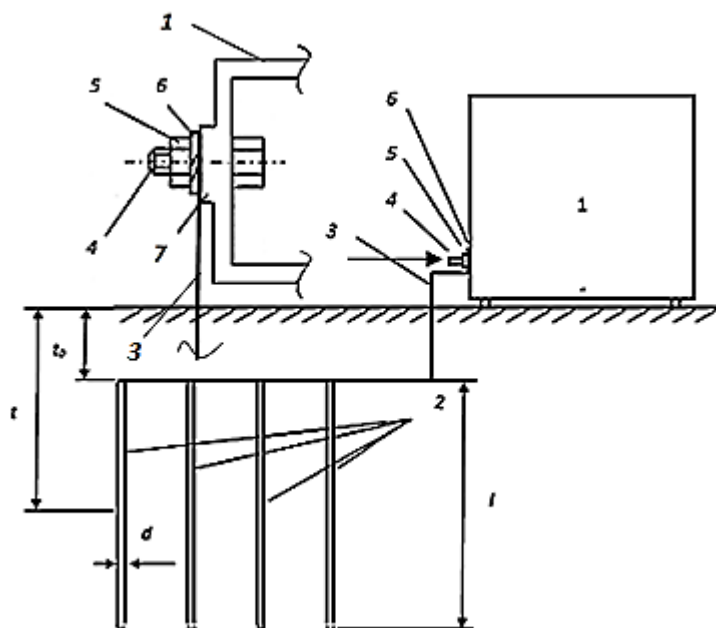
$$R_n = \frac{\rho}{2\pi\eta_e} \ln \frac{2l_n^2}{bt_n} = 5,83 \text{ Ом}$$

Визначаємо еквівалентний опір штучних заземлень:

$$R'_u = \frac{R_1 R_n}{R_1 + n\eta_e R_n},$$

$$R'_u = \frac{36,48 \cdot 5,83}{36,48 + 5 \cdot 0,75 \cdot 5,83} = 8,64 \text{ Ом} \quad (4.19)$$

Отриманий еквівалентний опір пристрою, що заземлює, не перевищує припустимий опір, згідно вимогам ПУЕ-89.



1 – шліфувальний станок; 2 – заземлювачі; 3 – з'єднувальний провідник; 4 – шпилька; 5 – гайка; 6 – контактна шайба; 7 – контактна площадка

Рисунок 4.2 – Схема заземлення устаткування в лабораторії 0-28

4.1.6 Небезпека виникнення пожежі

У лабораторії 028-9 можлива надзвичайна ситуація така, як пожежа. Пожежа – це неконтрольоване горіння поза спеціальними осередками, що розповсюджується в часі і просторі. У даній лабораторії можливі пожежі класу А (горіння твердих речовин, що супроводжується або не супроводжується тлінням).

Відповідно до [102] приміщення за вибухонебезпечною та пожежною небезпекою відноситься до категорії Г (приміщення в яких знаходяться негорючі речовини та матеріали в гарячому, розжареному або розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор, полум'я; горючі гази, спалимі рідини і тверді горючі речовини, які спалюються або утилізуються як паливо). Проте вона обладнана необхідними засобами пожежогасіння. Пожежонебезпечна зона відноситься до класу II-Па

(простір у приміщенні, у якому знаходяться тверді горючі речовини та матеріали). Вибухонебезпечна зона відноситься до другого класу (простір, у якому вибухонебезпечне середовище за нормальних умов експлуатації відсутнє, а якщо воно виникає, то рідко і триває недовго).

Можливими причинами виникнення пожеж у приміщенні лабораторії можуть бути: коротке замикання в електричних ланцюгах; порушення правил пожежної безпеки при використанні побутових електронагрівальних приладів; необережне користування відкритим вогнем; при виробництві вогневих робіт (зварювання).

В споруді передбачені наступні заходи щодо забезпечення пожежної безпеки: технічні, організаційні, режимні.

У приміщенні лабораторії встановлено 4 пожежні сигналізатори ИП-105, сигнал з яких надходить на основну панель пожежної сигналізації. Сигналізатори ИП-105 спрацьовують на підвищення температури до $t = 72\text{ }^{\circ}\text{C}$. У коридорі знаходиться пожежний кран із приєднаним пожежним рукавом.

Відповідно до ДБН В.1.1-7-2002 будівля відноситься до I ступеня вогнестійкості (будинки з несучими та огорожувальними конструкціями з природних або штучних кам'яних матеріалів, бетону, залізобетону із застосуванням листових і плитних негорючих матеріалів).

Основними заходами по пожежній безпеці є регулярна перевірка працездатності засобів гасіння пожежі і систем пожежної сигналізації; перевірка виправності електричної проводки; щорічне випробування опору ізоляції підвищеною напругою (близько 500В); обережне поводження з легкоплавкими речовинами.

4.2 Заходи, що виключають прояв небезпечних і шкідливих виробничих факторів або обмежують їх в межах допустимих норм

Для запобігання потрапляння в органи дихання пилу порошку використовують протипилові респіратори типу «Лепесток». Всі шкідливі

речовини, що створюють пил, зберігаються в посуді, що щільно закривається у витяжній шафі. Особи, що піддаються впливу пилу забезпечуються спецодягом.

При роботі на пресі варто постійно стежити за справністю його магістралей, правильно встановлювати прес-форму на стіл преса, уникаючи перекосів. На випадок розриву прес-форми використовується металевий щит, який огорожує робочу зону.

У лабораторії 0-28 з метою запобігання ураження електричним струмом забезпечене виконання захисного заземлення корпусів електроустаткування і електроприладів згідно [101], передбачена надійна ізоляція струмоведучих частин. Для запобігання випадкового зіткнення зі струмоведучими частинами, що знаходяться під напругою, влаштовані огорожі в якості сіток (ППЕУ-89).

4.3 Безпека в надзвичайних ситуаціях

Надзвичайна ситуація (НС) – обстановка на окремій території чи суб'єкті господарювання на ній або водному об'єкті, яка характеризується порушенням нормальних умов життєдіяльності населення, спричинена катастрофою, аварією, пожежею, стихійним лихом, епідемією, епізоотією, епіфітотією, застосуванням засобів ураження або іншою небезпечною подією, що призвела (може призвести) до виникнення загрози життю або здоров'ю населення, великої кількості загиблих і постраждалих, завдання значних матеріальних збитків, а також до неможливості проживання населення на такій території чи об'єкті, провадження на ній господарської діяльності.

До надзвичайних ситуацій техногенного характеру (код 10000) належать групи (в дужках зазначено код групи):

- пожежі, вибухи (10200);
- раптове руйнування споруд (10600);
- аварії на системах життєзабезпечення (10800).

В лабораторії 028-9 можливе виникнення такої надзвичайної ситуації, як пожежа, яка розгортається на території об'єкта або на самому об'єкті і наслідки якої не виходять за можливий рівень об'єкта або його санітарно-захисної зони.

Причинами пожежі можуть бути:

- коротке замикання в електричній мережі устаткування;
- збій в системі водяного охолодження;
- невиконання робочим персоналом правил інструкцій;
- несправність електропроводки, обладнання і силових щитів;
- перевантаження електроустаткування;
- недотримання мір безпеки при витяганні нагрітих залитих форм з печей;
- використання несправних електроприладів;
- недотримання мір безпеки при зберіганні легкозаймистих речовин.

Співробітники чи студенти, що виявили виникнення пожежі, зобов'язані:

- викликати пожежну допомогу за телефоном 101;
- прийняти усі заходи до урятування людей та гасіння пожежі усіма доступними засобами гасіння пожежі.

Забезпечення реалізації державної політики у сфері цивільного захисту здійснюється єдиною державною системою цивільного захисту, яка складається з функціональних і територіальних підсистем та їх ланок [103].

Для ліквідації можливих пожеж на ділянці передбачені вогнегасники типу ОУ-5 та пожежні стенди. План евакуації з лабораторії № 0-28 наведено на рисунку 4.3.

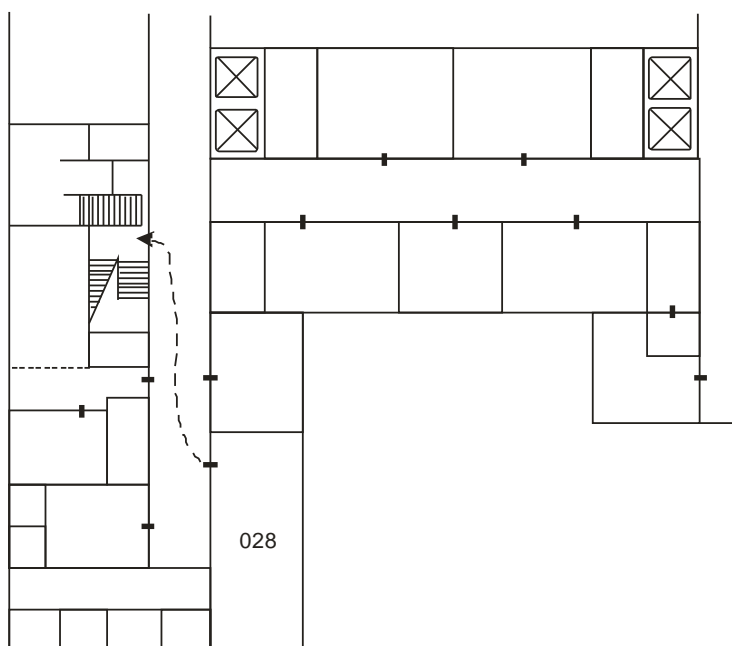


Рисунок 4.3 – План евакуації з лабораторії 0-28

5 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

5.1 Актуальність

В останні роки великого поширення серед організацій-початківців і різних об'єднань молодих вчених набули startup-проекти (стартапи). Стартап – це тільки-но створена компанія (можливо, навіть не є ще юридичною особою), яка знаходиться на стадії розвитку і будує свій бізнес або на основі нових інноваційних ідей, або на основі технологій, які щойно з'явилися [104]. Для стартапу характерні: обмеженість початкових інвестицій; швидкий розвиток; низькі шанси на успіх [105]. Основним документом, що характеризує стартап, є бізнес-план – обов'язковий письмовий документ, що визначає ділові можливості та перспективи подальшого розвитку, а також роз'яснює, як ці можливості можуть бути реалізовані наявною командою.

Для задоволення потреби машинобудування, металообробки та інших галузей де необхідні матеріали для обробки, а також забезпечення економії дорогих і дефіцитних марок сталі, що застосовуються при виготовленні інструменту і деталей машин, необхідно розвивати та впроваджувати нові тверді сплави. Вони можуть забезпечити довговічність та надійність деталей машин та інструменту, що працюють в складних умовах експлуатації. Розробка та отримання твердих сплавів є дуже важливим завданням.

Останнім часом набуло поширення отримання матеріалів подібних до твердих сплавів методом спрямованої кристалізації, іскро-плазмового спікання та плакування порошків для додавання пластичної зв'язки, для подальшого спікання.

5.2 Мета і завдання стартап проекту

Метою розділу є формування інноваційного мислення, підприємницького духу та формування здатностей щодо оцінювання ринкових перспектив і можливостей комерціалізації основних науково-технічних розробок,

сформованих у попередній частині магістерської дисертації у вигляді розроблення концепції стартап-проекту в умовах висококонкурентної ринкової економіки глобалізаційних процесів.

Завдання розділу полягає в маркетинговому аналізі перспектив реалізації запропонованих магістрантом науково-технічних рішень та пропозицій, оцінювання можливостей їх ринкового впровадження.

5.3 Опис ідеї проекту

В межах підпункту слід послідовно проаналізувати певні ідеї:

- зміст ідеї (що пропонується);
- можливі напрямки застосування;
- основні вигоди, що може отримати користувач товару (за кожним напрямком застосування);
- чим відрізняється від існуючих аналогів та замінників.

Таблиця 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Отримання спрямовано закристиалізованих евтектичних сплавів на основі карбіду бору	1) Виготовлення матеріалів для обробки інструментів	1) Дешевизна процесу;
	2) Виготовлення зносостійких матеріалів	2) Екологічна чистота процесу; 3) Покращені властивості кераміки

5.3.1 Технологічний аудит ідеї проекту

В межах даного підрозділу необхідно провести аудит технології, за допомогою якої можна реалізувати ідею проекту (технології створення товару).

Таблиця 5.2 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
Отримання спрямовано закристиалізованих евтектичних сплавів на основі карбіду бору	Безтигельна зонна плавка	Технологія наявна	Технологія доступна

За проведеними дослідженнями можна зробити висновок, що розробка та реалізація даної технології не завдасть жодних перешкод, адже дана технологія існує на ринку та доступна для реалізації.

5.4 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Визначення ринкових можливостей, які можна використати під час ринкового впровадження проекту, та ринкових загроз, які можуть перешкодити реалізації проекту, дозволяє спланувати напрями розвитку проекту із урахуванням стану ринкового середовища, потреб потенційних клієнтів та пропозицій проектів-конкурентів.

Сегмент споживачів: для аналізу попиту на ринку дослідження звузимо до рівня м. Києва.

Ринок споживачів – нішевий (вузький профіль – виробництва, які використовують матеріали з твердих сплавів).

Канали збуту: використовуються прямі канали збуту. Безпосередній контакт з потенційними покупцями через візити на підприємства та презентації товару. Контакт через тематичні та галузеві виставки та конференції. Збут через інтернет-ресурси (інтернет-магазин).

Взаємодія зі споживачами: особисті контакти, по телефону, електронній пошті. Застосування програм лояльності. Із потенційними споживачами – підтримка інформаційних інтернет-ресурсів: сайт проекту, блог новин проекту, виставки, конференції.

Для визначення актуальності вкладення грошових та матеріальних ресурсів на впровадження даної технології варто зрівняти діючу облікову ставку НБУ та середню норму рентабельності ринку (14 %). З 26.05.2018 р. НБУ прийняло рішення про зниження облікової ставки до 12,5 %. Таким чином, рентабельність ринку є вищою, що свідчить про те, що даний проект є привабливим для інвестування.

Визначаємо потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та формуємо орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи (табл. 5.3).

Після визначення потенційних груп клієнтів проводиться аналіз ринкового середовища: складаються таблиці факторів, що сприяють ринковому впровадженню проекту, та факторів, що йому перешкоджають (табл. 5.4-5.5). Фактори в таблиці подавати в порядку зменшення значущості.

Після аналізу конкуренції проводиться більш детальний аналіз умов конкуренції в галузі (за моделлю п'яти сил М. Портера).

М. Портер вирізняє п'ять основних факторів, що впливають на привабливість вибору ринку з огляду на характер конкуренції. Це:

- Контурент, що вже є у галузі;
- Потенційні конкуренти;
- Наявність товарів-замінників;
- Постачальники, що конкурують за ринкову владу;
- Споживачі.

Таблиця 5.3 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№	Потреба що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Застосування зносостійких інструментів для обробки матеріалів	Виробництва, заводи	<ul style="list-style-type: none"> - Новітня техніка та технології, які застосовуються; - Швидкість та високий об'єм виготовлення продукції; - Гарантія якості; - Надійність, висока зносостійкість 	<ul style="list-style-type: none"> ●якість; ●допустима собівартість; ●надання чітких гарантій; ●швидкість виконання

Фінальним етапом ринкового аналізу можливостей впровадження проекту є складання SWOT-аналізу (матриці аналізу сильних (Strength) та слабких (Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities) на основі виділених ринкових загроз та можливостей, та сильних і слабких сторін (табл. 5.6 - 5.7).

Перелік ринкових загроз та ринкових можливостей складається на основі аналізу факторів загроз та факторів можливостей маркетингового середовища. Ринкові загрози та ринкові можливості є наслідками (прогнозованими результатами) впливу факторів, і, на відміну від них, ще не є реалізованими на ринку та мають певну ймовірність здійснення. Наприклад: зниження доходів потенційних споживачів – фактор загрози, на основі якого можна зробити прогноз щодо посилення значущості цінового фактору при виборі товару та відповідно, – цінової конкуренції (а це вже – ринкова загроза).

Таблиця 5.4 – Фактори загроз

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Загроза появи нових конкурентів	Нові конкуренти привносять у галузь нові виробничі потужності й прагнуть роздобути частку ринку збуту, тим самим, знижуючи позиційний прибуток	Знижує загальний потенціал прибутковості в галузі. Запекла конкуренція в галузі знижує прибутковість, тому що за те, щоб зберегти конкурентоспроможність, призводить до додаткових витрат (витрати на рекламу, організацію збуту, науково-дослідні й дослідно-конструкторські розробки (НДДКР)).
2	Обмежений ринок	Достатня кількість продукції, яка завоювала статус бренда	Скорочення обсягів продажів у результаті порушення договірних зобов'язань.
3	Слабкий рівень технічної оснащеності	Зростання кількості потребуючої продукції, в свою чергу збільшення кількості та якості технічного обладнання	- втрати дохідності бізнесу в результаті зниження рівня репутації; - скорочення обсягів виробництва в результаті використання застарілого обладнання.

Таблиця 5.5 – Фактори можливостей

№	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Вихід на нові ринки або сегменти ринку	Можливості розширення виробництва, збуту.	Збільшує кількість продукції, що у свою чергу призводить до розширення виробничої діяльності
2	Розвиток НДДКР	Можливість розширення якості та швидкості вихідної продукції	Нові технології сприяють зменшенню собівартості послуги, а, відповідно, і її вартості для клієнтів; збільшенню обсягів продажу; створення/видозміна послуги.
3	Високий рівень технічної оснащеності	Можливість завербування висококваліфікаційних спеціалістів. Вихід на новий більш прибутковий ринок	Збільшення якості та кількості продукції

Перелік слабких та сильних сторін та властивостей ідеї потенційної послуги є підґрунтям для формування його конкурентоспроможності та новий метод плавки дає можливість при мінімальних затратах підприємства виготовляти та випускати порівняно якісну та дешеву для клієнта продукцію.

Таблиця 5.6 – SWOT-аналіз стартап-проекту (Слабкі та сильні сторони)

Сильні сторони (S):	Слабкі сторони (W):
<ul style="list-style-type: none"> ● молодий і кваліфікований колектив; ● порівняно недорогі початкові матеріали; ● дуже широкий асортимент послуг, включаючи суміжні галузі; ● послуга дешевша наявних на ринку аналогів 	<ul style="list-style-type: none"> ● брак власного устаткування; ● додаткові транспортні витрати; ● наявність на ринку компаній, які мають своїх покупців/клієнтів, і, відповідно, добру репутацію.

Таблиця 5.7 – SWOT-аналіз стартап-проекту (Можливості та загрози)

Можливості (O):	Загрози (T):
<ul style="list-style-type: none"> ● посилення позиції на ринку; ● вихід на нові сегменти ринку; ● збільшення різноманітності у взаємозалежних продуктах; ● підвищення кваліфікації персоналу в галузі сучасних технологій, менеджменту та маркетингу. 	<ul style="list-style-type: none"> ● зростаюче конкурентний тиск; ● швидке копіювання конкурентами; ● поява нових конкурентів з товарами-замінниками; ● захоплені частки ринку іншими компаніями перешкоджають залучення клієнтів.

5.5 Розроблення ринкової стратегії проекту

Структура ринкової стратегії, тобто рішень, що визначають взаємовідносини підприємства з ринком ресурсів, багато в чому аналогічна структурі товарно-ринкової стратегії підприємства. Так само як і у випадку товарно-ринкової стратегії, мова тут йде про двох сферах стратегічних рішень: по-перше, рішень, що визначають поведінку підприємства на ринках матеріальних факторів виробництва (засобів і предметів праці); по-друге,

рішень про номенклатуру, обсяги та якість придбаних і використовуваних усередині підприємства ресурсів.

Ринкова стратегія підприємства розробляється на основі досліджень і прогнозування кон'юнктури товарного ринку, вивчення покупців, вивчення товарів, конкурентів та інших елементів ринкового господарства. Найбільш поширеними стратегіями маркетингу є:

- проникнення на ринок;
- розвиток ринку;
- розробка товару;
- диверсифікація.

Спираючись на основні характеристики послуги, варто визначитись з базовою стратегією розвитку підприємництва. Оскільки дана послуга передбачає менші витрати, порівняно із схожими видами послуг, варто застосувати стратегію спеціалізації. Це є доцільним, оскільки підприємство може завоювати клієнтів як за допомогою меншої вартості наданих послуг, так і за допомогою диференціації.

Наступним кроком є вибір стратегії конкурентної поведінки (табл. 5.8).

5.6 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Першим кроком є формування маркетингової концепції товару, який отримає споживач. Для цього у таблиці 5.10 потрібно підсумувати результати попереднього аналізу конкурентоспроможності товару.

Методика, яку планується використовувати, є унікальною. Тому задля забезпечення її від копіювання конкурентами, можна запатентувати методику.

Таблиця 5.8 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

Чи є проект "першопрохідцем" на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
Даний проект не є «першопрохідцем на ринку»	Компанія буде шукати нових споживачів, з розширенням продукції, компанія буде на вигідних умовах забирати споживачів у конкурентів	Компанія не буде копіювати характеристики товару, а спиратиметься лише на власні розробки	Стратегія спеціалізації

Таблиця 5.9 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
Виготовлення броні	Висока міцність, дешевизна, швидкість, якість	Новий сплав, що призведе до більшої міцності, зносостійкості; швидкість обробки.

5.7 Формування системи збуту

Аналіз системи збуту передбачає визначення ефективності кожного елемента цієї системи, оцінювання діяльності апарату працівників збуту. Аналіз витрат обігу передбачає зіставлення фактичних збутових витрат за кожним

каналом збуту і видом витрат із запланованими показниками для того, щоб виявити необґрунтовані витрати, ліквідувати затрати, що виникають у процесі руху товарів і підвищити рентабельність наявної системи збуту. Організація збуту в процесі аналізу відіграє дуже важливу роль, оскільки забезпечує зворотний зв'язок виробництва з ринком, є джерелом інформації про попит та потреби споживачів. Ось чому розробку збутової політики кладуть в основу програми аналізу як щодо кожного продукту, так і по виробничому відділенню загалом. Якщо на основі розрахунків з'ясовують, що витрати на реалізацію нового товару дуже високі й не дають змоги забезпечити необхідний рівень рентабельності, то керівництво виробничого відділення може прийняти ухвалу про недоцільність подальшої розробки та впровадження у виробництво певного товару. Фахівці-аналітики можуть не лише визначити майбутню прибутковість виробу, а й внести свої пропозиції щодо його вдосконалення і нових можливостей використання відповідних виробів у інших сферах.

При виборі програми збуту варто звернути увагу на те, що цільова аудиторія включає переважно осіб із середнім рівнем доходів. Таким чином, реклама та збут можуть збільшити витрати, які прямо чи опосередковано впливають на вартість послуги, не більше, ніж на 10 %. Зважаючи на вищевказане, каналами збуту можуть бути реклама в Інтернеті (соціальні мережі, дошки безкоштовних оголошень тощо), рекламні листівки, банери та інші відносно недорогі види реклами.

До завдань реклами відноситься, в першу чергу, інформування про відкриття підприємства, що запровадило унікальну послугу для зміцнення поверхні корпусів.

5.8 Висновки до розділу

Незважаючи на всі за і проти, розробка даного проекту є досить перспективною, оскільки сучасний ринок потребує використання більш довговічних та якісних деталей. Дані сплави дозволять значно підвищити

міцність та зносостійкість деталей. Також вихід сплавів, які здатні працювати при високих температурах та в агресивних середовищах відразу приверне увагу користувачів.

При аналізі ринку виявлено, що бар'єром для успішного розвитку стартап проекту може стати продукція-замінники від конкурентів, а також бренд, який вони створили. Також використання конкурентами новітніх технологій може призвести до зменшення кількості користувачів. В загальному, стартап-проект має переваги над конкурентами, тому має місце до подальшої імплементації.

ВИСНОВОК

Таким чином, в результаті проведеної роботи було досліджено структуру та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі карбіду бору. В роботі вперше методом безтигельної зонної плавки отримано сплави $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ та $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$ (мол. %).

Металографічним аналізом встановлено, що структура композиту $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$, отриманого при швидкостях кристалізації 1, 2 та 3 мм/хв., складається з крупнозернистої двофазної евтектики ($\text{NbB}_2\text{-SiC}$), дрібнозернистої трифазної евтектики ($\text{B}_4\text{C-NbB}_2\text{-SiC}$) та великих дендритів SiC . Евтектичні ділянки композиту мають пластинчасту і ламелярну структуру. Структура композиту $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$ характеризується наявністю великої кількості крупнозернистої двофазної евтектики ($\text{TaB}_2\text{-SiC}$), хаотично розташованих великих дендритів SiC та дрібнозернистої трифазної евтектики ($\text{B}_4\text{C-TaB}_2\text{-SiC}$), яка розташована в невеликій кількості нерівномірно по всьому об'єму зразків.

Дослідження фазового складу спрямовано закристалізованого композиту $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ показало, що у сплаві наявні всі три фази, а саме: фаза карбіду бору, фаза дибориду ніобію та фаза карбіду кремнію. Дослідження фазового складу композиту $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$ показало, що у сплаві наявні всі три фази, а саме: фаза карбіду бору, фаза дибориду танталу та фаза карбіду кремнію. Інших фаз не було виявлено.

Дані рентгенофазового аналізу були підтверджені даними мікрорентгеноспектрального аналізу для сплавів представлених систем. Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що в сплаві $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ містяться всі три фази: 1 – світла фаза дибориду ніобію, 2 – світло-сіра фаза карбіду кремнію і 3-темно-сіра фаза карбіду бору. Сплав $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$ містить в собі лише три фази, а саме: 1 – світла фаза дибориду ніобію, 2 – світло-сіра фаза карбіду кремнію і 3-темно-сіра фаза карбіду бору.

Збільшення швидкості кристалізації приводить до зменшення розмірів структурних складових, що в свою чергу позитивно впливає на механічні властивості. Для композиту $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ найбільші розміри фаз на евтектичних ділянках спостерігаються для зерен карбіду бору (11-4 мкм), дещо менші для карбіду кремнію (7-2,3 мкм), а найменшими є включення фази дибориду ніобію (5,4-1,6 мкм). Твердість за Віккерсом, тріщиностійкість та міцність на згин для спрямовано закристалізованого композиту $32\text{B}_4\text{C}-30\text{NbB}_2-38\text{SiC}$ складає 30-34 ГПа, $5,5-7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ та 203-252 МПа, відповідно.

Збільшення швидкості кристалізації композиту $27\text{B}_4\text{C}-26\text{TaB}_2-47\text{SiC}$ приводить до зменшення розмірів структурних складових (найбільший розмір зерен має фаза B_4C – 12,5-4 мкм, меншими є зерна SiC – 4-3 мкм, і найменші зерна TaB_2 , які складають 3-1,5 мкм), що в свою чергу позитивно впливає на механічні властивості. Твердість за Віккерсом, тріщиностійкість, міцність на згин та модуль пружності для композиту складає 31-35 ГПа, $5-7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, 223-252 МПа та 530-640 ГПа відповідно.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Squire T. H. Material Property Requirements for Analysis and Design of UHTC Components in Hypersonic Applications / T. H. Squire, J. Marschall // J. Eur. Ceram. Soc. – 2010. – Vol. 30, Issue 11. – P. 2239-2251.
2. Justin J. F. Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability / J. F. Justin, A. Jankowiak // Aerosp. Lab. J. – 2011. – Vol. 8, Issue 3. – P. 1-11.
3. Opeka M. M. Oxidation-Based Materials Selection for 2000 °C + Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience / M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 5887-5904.
4. Telle R. Boride-Based Hard Materials : Handbook of Ceramic Hard Materials : Chapter 7 / R. Telle, L. S. Sigl, K. Takagi. – Federal Republic of Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2008. – pp. 802-945. – ISBN 3-527-29972-6.
5. Chamberlain A. L. High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics / A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87, Issue 6. – P. 1170-2.
6. Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Pure Nano WC Powder / S. Grasso, J. Poetschke, V. Richter [etc.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 96, Issue 6. – P. 1702-1705.
7. Binderless WC and WC–VC Materials Obtained by Pulsed Electric Current Sintering / S. G. Huang, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, J. Vleugels // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2008. – Vol. 26, Issue 1. – P. 41-7.
8. Effects of Carbide Size and Co Content on the Microstructure and Mechanical Properties of HVOF-Sprayed WC–Co Coatings / P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, K. Shinoda // Surf. Coatings Technol. – 2007. – Vol. 202, Issue 3. – P. 509-21.

9. A Study on in-Situ Synthesis of TiB_2 -SiC Ceramic Composites by Reactive hot Pressing / G. Zhao, C. Huang, H. Liu [etc.] // *Ceram. Int.* – 2014. Vol. 40, Issue 1. – P. 2305-13.
10. Zhang S. C. Mechanical Properties of Sintered ZrB_2 -SiC Ceramics / S. C. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – Vol. 31, Issue 5. – P. 893-901.
11. Sugiyama S. Preparation of WC-SiC Whisker Composites by hot Pressing and Their Mechanical Properties / S. Sugiyama, D. Kudo, H. Taimatsu // *Mater. Trans.* – 2008. – Vol. 49, Issue 7. – P. 1644-9.
12. Microstructure and Mechanical Properties of WC-SiC Composites / A. Nino, Y. Nakaibayashi, S. Sugiyama, H. Taimatsu // *Mater. Trans.* – 2011. – Vol. 52, Issue 8. – P. 1641-5.
13. Park S. Microstructure-Level Model for the Prediction of Tool Failure in Coated WC-Co Cutting Tool Materials During Intermittent Cutting / S. Park, S. G. Kapoor, R. E. DeVor // *J. Manuf. Sci. Eng.* – 2007. – Vol. 129, Issue 5. – P. 893.
14. Spiegler R. Fracture Toughness Evaluation of WC-Co Alloys by Indentation Testing / R. Spiegler, S. Schmauder, L. S. Sigl // *J. Hard Mater.* – 1990. – Vol. 1, Issue 3. – P. 147-58.
15. Temperature Dependence of Flexural Strength and Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ Ternary Melt Growth Composites / Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu // *J. Mater. Sci.* – 2002. – Vol. 37. – P. 2975-82.
16. Chadwick G. A. Eutectic Alloy Solidification / G. A. Chadwick // *Prog. Mater Sci.* – 1963. – Vol. 12. – P. 99-182.
17. Hunt J. D. Binary Eutectic Solidification / J. D. Hunt, K. A. Jackson // *Trans. Metall. Soc. Aime.* – 1966. – Vol. 236. – P. 843-52.
18. Jackson K. A. Lamellar and rod Eutectic Growth / K. A. Jackson, J. D. Hunt // *Trans. Metall. Soc. Aime.* – 1966. – Vol. 236. – P. 1129-42.
19. Ashbrook R. L. Directionally Solidified Ceramic Eutectics / R. L. Ashbrook // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1977. – Vol. 60, Issue 9-10. – P. 428-435.

20. Llorca J. Directionally Solidified Eutectic Ceramic Oxides / J. Llorca, V. Orera // *Prog. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 51, Issue 6. – P. 711-809.
21. Hong J. Directional Solidification of SiC-B₄C Eutectic: Growth and Some Properties / J. Hong, K. E. Spear, V. S. Stubican // *Mater. Res. Bull.* – 1979. – Vol. 14. – P. 775–83.
22. Stubican V. S. Directional Solidification of Nonoxide Eutectics / V. S. Stubican, R. C. Bradt. – U.S. : Army Research Office Report, 1980. – pp. 1-60.
23. Paderno Y. Some Peculiarities of Eutectic Crystallization of LaB₆-(Ti, Zr)B₂ Alloys / Y. Paderno, V. Paderno, V. Filippov // *J. Solid State Chem.* – 2000. – Vol. 154, Issue 1. – P. 165-7.
24. High-Temperature Strength of Directionally Reinforced LaB₆-TiB₂ Composite / I. Bogomol, T. Nishimura, O. Vasylykiv [etc.] // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 505, Issue 1. – P. 130-4.
25. Kartuzov V. V. Computer Modeling of the Physico-Chemical Processes for Directed Solidified Ceramic Composites of LaB₆-MeB₂ (Me – Ti, Zr, Hf) at Macro-, Meso- and Microstructure Levels : Final Report / V. V. Kartuzov. – K. : I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences NAS of Ukraine, 2010. – pp. 1-78.
26. Deng H. Study of the Interface Behavior in Directionally Solidified LaB₆-ZrB₂ Eutectics : A Thesis in Materials Science and Engineering [Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy] / H. Deng. – The Pennsylvania State University, 2006.
27. Microstructure and Hardness Scaling in Laser-Processed B₄C-TiB₂ Eutectic Ceramics / R. M. White, J. M. Kunkle, A. V. Polotai, E. C. Dickey // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – Vol. 31, Issue 7. – P. 1227-32.
28. Microstructure and High-Temperature Strength of B₄C-TiB₂ Composite Prepared by a Crucibleless Zone Melting Method / I. Bogomol, T. Nishimura, O. Vasylykiv [etc.] // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol. 485, Issue 1–2. – P. 677-81.

29. Brewer L. N. Interfacial Fracture Mechanisms in Solid Solution Directionally Solidified Eutectic Oxide Composites / L. N. Brewer, M. U. Guruz, V. P. Dravid // *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52, Issue 13. – P. 3781-91.
30. Growth of Eutectic Ceramic Structures by Directional Solidification Methods / V. M. Orera, J. I. Pena, P. B. Oliete [etc.] // *J. Cryst. Growth.* – 2012. – Vol. 360. – P. 99-104.
31. Fesenko V. V. Evaporation of Refractory Compounds / V. V. Fesenko, A. S. Bolgar. – Moscow : Metallurgiya, 1966. – pp. 112.
32. Storms E. K. The Refractory Carbides / E. K. Storms. – New York : Refractory Materials Academic Press, 1967. – pp. 436.
33. Triantafyllidis D. Mechanisms of Porosity Formation Along the Solid / Liquid Interface During Laser Melting of Ceramics / D. Triantafyllidis, L. Li, F. H. Stott // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 208–209. – P. 458-62.
34. Hulse C. O. The Effect of Eutectic Microstructures on the Mechanical Properties of Ceramic Oxides : Final Technical Report / C. O. Hulse, J. A. Batt – Springfield : United Aircraft Research Laboratories, 1974. – pp. 137. – UARL-N910803-10.
35. Chen C. Characterization of $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ Eutectic Composite Grown by the Floating Zone Method / C. Chen, L. T. Zhang, W. C. Zhou // *J. Cryst. Growth.* – 1998. – Vol. 191. – P. 873-8.
36. Li W. Preparation of $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ Eutectic Composite by an arc-Melted Method and its Characterization / W. Li, R. Tu, T. Goto // *Mater. Trans.* – 2005. – Vol. 46, Issue 11. – P. 2504-8.
37. Li W. Preparation of $\text{TiC-TiB}_2\text{-SiC}$ Ternary Eutectic Composites by arc-Melting and Their Characterizations / W. Li, R. Tu, T. Goto // *Mater. Trans.* – 2006. – Vol. 47, Issue 4. – P. 1193-7.
38. Tu R. Preparation of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ Composites by arc Melting and Their Properties / R. Tu, H. Hirayama, T. Goto // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 2008. – Vol. 116, Issue 3. – P. 431-5.

39. Plasma Processing of B_4C - TiB_2 Eutectic Composite Powders / R. M. White, J. M. Kunkle, C. Haines, E. C. Dickey // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 96, Issue 7. – P. 2050-3.
40. Demirskyi D. Fabrication, Microstructure and Properties of in Situ Synthesized B_4C - NbB_2 Eutectic Composites by Spark Plasma Sintering / D. Demirskyi, Y. Sakka // J. Ceram. Soc. Japan. – 2015. – Vol. 123, Issue 1. – P. 33-7.
41. Demirskyi D. Consolidation of B_4C - TaB_2 Eutectic Composites by Spark Plasma Sintering / D. Demirskyi, Y. Sakka, O. Vasylykiv // J. Asian Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 3. – P. 369-72.
42. Serkowski S. New Method of Directional Solidification for Ceramic Metal Eutectics / S. Serkowski. – Amsterdam : Proceedings of the Satellite Symposium 2 on Advanced Structural Inorganic Composites of the 7th International, 1991. – pp. 665–71.
43. Mah T. Processing and Mechanical Properties of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) Eutectic Composite / T. Mah, T. A. Parthasarathy, L. E. Matson // 14th Annu. Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater. Ceram. Eng. Sci. Proc. – 2008. – Vol. 11, Issue 9/10. – P. 1617-27.
44. Mechanism of Nucleation and Growth of Directionally Crystallized Alloys of the B_4C - MeB_2 System / I. Bogomol, O. Vasylykiv, Y. Sakka, P. Loboda // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 490, Issue 1–2. – P. 557-61.
45. Room and High Temperature Toughening in Directionally Solidified B_4C - TiB_2 Eutectic Composites by Si Doping / I. Bogomol, P. Badica, Y. Shen [etc.] // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 570. – P. 94-9.
46. Microstructure of Y_2O_3 Doped Al_2O_3 - ZrO_2 Eutectics Grown by the Laser Floating Zone Method / R. I. Merino, N. R. Harlan, A. Larrea [etc.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 22. – P. 2595-602.
47. ZrO_2 - Al_2O_3 Eutectic Plates Produced by Laser Zone Melting / A. Larrea, G. F. de la Fuente, R. I. Merino, V. M. Orera // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 22, Issue 2. – P. 191-8.

48. Directional Solidification of (Ti, Zr) Carbides-(Ti, Zr) Diboride Eutectics / C. C. Sorrell, H. R. Beratan, R. C. Bradt, V. S. Stubican // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – Vol. 67, Issue 3. – P. 190-4.
49. Oxidation Behavior of ZrB₂-SiC Composites at low Pressures / R. Tu, Q. Sun, S. Zhang [etc.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 98, Issue 1. – P. 214-22.
50. The Peculiarities of the Structure Formation in Directionally Crystallized Eutectics EuB₆-MeB₂ / Y. Paderno, V. Paderno, N. Shitsevalova, V. Filippov // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 317–318. – P. 367-71.
51. Paderno Y. Some Peculiarities of Structure Formation in Eutectic d- and f- Transition Metals Boride Alloys / Y. Paderno, V. Paderno, V. Filippov // AIP Conf. Proc. – 1991. – Vol. 231. – P. 561-9.
52. Structure Features of the Eutectic Alloys of Borides With the d- and f- Transition Metals / Y. B. Paderno, V. N. Paderno, V. B. Filippov [etc.] // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. – 1992. – Vol. 31, Issue 8. – P. 700-6.
53. Phase Relations in the LaB₆-MoB₂ System / P. I. Loboda, G. P. Kisla, I. I. Bogomol [etc.] // Inorg. Mater. – 2009. – Vol. 45, Issue 3. – P. 288-91.
54. Rod-Like Eutectic Structure of arc-Melted TiB₂-TiC_xN_{1-x} Composite / E. J. Cheng, H. Katsui, R. Tu, T. Goto // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 34. – P. 2089-94.
55. Directional Crystallization of B₄C-NbB₂ and B₄C-MoB₂ Eutectic Compositions / V. Paderno, Y. Paderno, V. Filippov, A. Liashchenko // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 523-8.
56. Chen W. T. Growth and Microstructure-Dependent Hardness of Directionally Solidified WC-W₂C Eutectoid Ceramics / W. T. Chen, C. H. Meredith, E. C. Dickey // J. Am. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 98, Issue 7. – P. 2191-6.
57. Tiller W. A. Applicability of Minimum Rate of Entropy Production to the Solidification of Lamellar Eutectics / W. A. Tiller // J. Appl. Phys. – 1963. – Vol. 34, Issue 12. – P. 3615-7.

58. Crystallographic Characterization and Indentation Mechanical Properties of $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ Directionally Solidified Eutectics / H. Deng, E. C. Dickey, N. Lewis, B. Road // *J. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 5987-94.
59. Gunjishima I. Characterization of Directionally Solidified $\text{B}_4\text{C-SiC}$ Composites Prepared by a Floating Zone Method / I. Gunjishima, T. Akashi, T. Goto // *Mater. Trans.* – 2002. – Vol. 43, Issue 9. – P. 2309-15.
60. Laser Surface Processing of $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ Eutectic / A. V. Polotai, J. F. Foreman, E. C. Dickey, K. Meinert // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2008. – Vol. 5, Issue 6. – P. 610-7.
61. Interphase Anisotropy Effects on Lamellar Eutectics: A Numerical Study / S. Ghosh, A. Choudhury, M. Plapp [etc.] // *Phys. Rev. E.* – 2015. – Vol. 91, Issue 2. – P. 1-13.
62. Akamatsu S. Eutectic and Peritectic Solidification Patterns / S. Akamatsu, M. Plapp // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 20. – P. 46-54.
63. Carpay F. M. A. The Relationship Between Interlamellar Period and Growth Rate in Directionally Decomposed Eutectoids Co_3Si and β Ni-In / F. M. A. Carpay, J. Van Den Boomgaard // *Acta Met.* – 1971. – Vol. 19. – P. 1279-1286.
64. Chen W. T. Crystallographic Orientation Relationships and Interfaces in Laser-Processed Directionally Solidified $\text{WC-W}_2\text{C}$ Eutectoid Ceramics / W. T. Chen, E. C. Dickey // *J. Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 51, Issue 9. – P. 4371-8.
65. Directionally Solidified Boride and Carbide Eutectic Ceramics / Wei-Ting Chen, Ryan M. White, Takashi Goto, Elizabeth C. Dickey // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – Vol. 99, Issue 6. – P. 1837-1851.
66. Hay R. S. Orientation Relationships Between Complex low Symmetry Oxides: Geometric Criteria and Interface Structure for Yttrium Aluminate Eutectics / R. S. Hay // *Acta Mater.* – 2007. – Vol. 55, Issue 3. – P. 991-1007.
67. White R. M. The Effects of Residual Stress Distributions on Indentation-Induced Microcracking in $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ Eutectic Ceramic Composites / R. M. White, E. C. Dickey // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – Vol. 94, Issue 11. – P. 4032-9.

68. Quinn G. D. On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test / G. D. Quinn, R. C. Bradt // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90, Issue 3. – P. 673-80.
69. Influence of the Y_2O_3 Content and Temperature on the Mechanical / M. A. O. Zro, J. Llorca, Y. Pastor [etc.] // Sci. Technol. – 2004. – Vol. 39. – P. 633-9.
70. Mechanical Properties of Melt-Grown Alumina-Yttrium Aluminum Garnet Eutectics up to 1900 K / J. Y. Pastor, J. LLorca, A. Salazar [etc.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88, Issue 6. – P. 1488-95.
71. Sorrell C. C. Mechanical Properties of $ZrC-ZrB_2$ and $ZrC-TiB_2$ Directionally Solidified Eutectics / C. C. Sorrell, V. S. Stubican, R. C. Bradt // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – Vol. 69, Issue 4. – P. 317-21.
72. Loboda P. I. Mechanism of Primary Purification in Zone Melting of Boron-Containing Powder Materials / P. I. Loboda, V. Y. Shlyko, V. Kovylyayev // Powder Metall. Met. Ceram. – 2001. – Vol. 40, Issue 3–4. – P. 187-99.
73. Microstructure, Mechanical Performance and Oxidation Mechanism of Boride in Situ Composites / C. M. Chen, L. T. Zhang, W. C. Zhou [etc.] // Compos. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 61, Issue 7. – P. 971-5.
74. Гасик М. И. Электрометаллургия ферросплавов / М. И. Гасик, Б. И. Емлин – Киев : Вища школа, 1983. – 376 с.
75. Thevenov F. Boron Carbide : A Comprehensive Review / F. Thevenov // Journal of European Ceramic society. – 1990. – Vol. 6. – P. 205.
76. Кисла Г. П. Матеріалознавство тугоплавких металів та сполук : навчальний посібник / Г. П. Кисла, П. І. Лобода, В. Є. Федорчук, М. О. Сисоєв. – Київ : Центр учбової літератури, 2017. – 320 с.
77. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов / М. П. Славинский. – М. : ГНТИЛЧЦМ, 1952. – 765 с.
78. Кислый П. С. Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарчук, Б. Л. Грабчук. – Киев : Наукова думка, 1988. – 216 с.
79. Рипан Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. – М. : Мир, 1972. – 871с.

80. Самсонов Г. В. Бор, его соединения и сплавы / Г. В. Самсонов, Л. Я. Маяковский, А. Ф. Жигач. – К. : Изд-во академии наук Украинской ССР, 1960. – 590 с.
81. Harris Gary Lynn. Properties of silicon carbide / Gary Lynn Harris // Materials science Research Center of Excellence Howard University. – 1995. – No. 13. – P. 19, 170-180. – ISBN 0852968701.
82. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник : В 3 т. : Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.
83. Лахтин Ю. М. Материаловедение : Учебник для высших технических учебных заведений : 3-е изд., перераб. и доп. / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева – М. : Машиностроение, 1990. – 528 с.
84. Demirskyi D. Mechanical properties of SiC-NbB₂ eutectic composites by in situ spark plasma sintering / D. Demirskyi, O. Vasylykiv // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42, Issue 16. – P. 19372-19385.
85. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием: Пер. с англ. / Под ред. Л. С. Швиндлермана // Р. Эллиот – М. : Metallurgia, 1987. – 352 с.
86. Лилеев А. С. Трехкомпонентные диаграммы фазового равновесия : Часть 1 : Методическое пособие по курсам «Фазовое равновесие и структурообразование», «Материаловедение» / А. С. Лилеев, Е. С. Малютина, В. Л. Столяров. – Москва : НИТУ МИСиС, 2010. – с. 1-21.
87. Revisiting the Structure of SiC-B₄C-MedB₂ Systems and Prospects for the Development of Composite Ceramic Materials Based on Them / S. S. Ordan'yan, D. D. Nesmelov, D. P. Danilovich [etc.] // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – Vol. 58, No. 5. – P. 545-551.
88. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М. : Изд-во «Металлургия», 1970. – 366 с.

89. Microstructure and mechanical properties of B_4C -HfB₂-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting / Tu R., Li N., Li Q. [etc.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol 36, № 4. – P. 959-966.

90. Мазур В. И. Введение в теорию сплавов / В. И. Мазур, А. В. Мазур. – Днепропетровск : Лира ЛТД, 2009. – 264 с.

91. Лобода П. І. Вплив ультразвуку на структуру і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів / П. І. Лобода, Ю. І. Богомол, Т. О. Соловійова // Металознавство та обробка металів. – 2012. – 4. – с. 23-28.

92. Chokshi A. H. On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials / A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter // Scripta Metallurgica. – 1989. – 23, №10. – P. 1679–1683.

93. Development of B_4C -HfB₂ composites by reaction hot pressing / Sairam K., Sonber J. K., Murthy T.S.R.C. [etc.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Vol. 35. – P. 32–40.

94. СНиП 2.09.02–85. Производственные здания. – М. : Стройиздат, 1986. – 16 с.

95. ДСН 3.3.6.042–99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. – К. – 2000. – 16 с.

96. ДБН В.2.5.-28-2006. Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення. Мін. Буд. України. – К. – 2006. – 76 с.

97. Практикум із охорони праці. Навчальний посібник / За ред. канд. техн. наук, доцента В.Ц.Жидецького. – Львів: Афіша, 2000. – 352 с.

98. ДСН 3.3.6.037 – 99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку. – К. – 2000. – 32 с.

99. ГОСТ 12.1.012-90. ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования безопасности. – М. : Стандартинформ, 2006. – 18 с.

100. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М. : ИПК издательство стандартов. – 2008. – 38 с.

101. ГОСТ 12.1.038-82 Ссбт. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.

102. Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою : ДСТУ Б В.1.1-36:2016. Чинний з 2017-01-01 – К : Мінрегіон України. – 2016. – 25 с.

103. Кодекс цивільного захисту України – № 34-35, ст. 458. – К. : Відомості Верховної Ради. – 2013.

104. Bezrukova T. L. Methodological approach to the identification of predictive models of socio-economic processes for investment and innovative development of enterprises / T. L. Bezrukova, S. S. Morkovkina, B. B. Russia, I. I. Shanin, E. G. Popkova // World Applied Sciences Journal. – 2013. – Т. 27, № 11. – С. 1443-1449.

105. Безрукова Т. Л. Современное состояние и развитие стартапов / Л.Т. Безрукова, Ю.Н. Степанова, И.И. Шанин, Ю.В. Дуракова //Успехи современного естествознания. Экономические науки. – №1, 2015. – С. 95-97.